N° D'ORDRE
116

ANNÉE 1960

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Philippe GUILLOT

Ingénieur-Chimiste E. S. C. I. L.

Chargé des fonctions de chef de travaux pratiques à la Faculté des Sciences de Lyon

---

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU DÉCABORANE ET DE QUELQUES-UNS DE SES DÉRIVÉS

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 2 Juillet 1960 devant la Commission d'Examen

MM. COURTY..... *Président.*

PÂRIS..... } *Membres*
CUEILLERON.... } *du Jury.*

LYON
Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1960

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550014_0017

N° D'ORDRE
116

ANNÉE 1960

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Philippe GUILLOT

Ingénieur-Chimiste E. S. C. I. L.

Chargé des fonctions de chef de travaux pratiques à la Faculté des Sciences de Lyon

---

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU DÉCABORANE ET DE QUELQUES-UNS DE SES DÉRIVÉS

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 2 Juillet 1960 devant la Commission d'Examen

MM. COURTY..... *Président.*

PÂRIS..... } *Membres*
CUEILLERON.... } *du Jury.*

LYON
Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1960

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

MM. LONGCHAMBON
DOUIN
MOUSSA

Professeurs Honoraires.

MM. LOCQUIN
de LAREMBERGUE
DOEUVRE

MM. MOUSSA
SOLLAUD
MENTZER

Doyen.

M. GAUTHIER H.

Assesseur.

M. PRETTRE

Professeurs.

MM.	LONGCHAMBON	Minéralogie	DUFAY	Astronomie
	DOUIN	Botanique	NIGON	Zoologie expéri.
	GAUTHIER H.	Géologie	VIRET	Géologie
	DEJARDIN	Physique générale	WAUTIER	Zoologie
	EYRAUD H.	Calcul différentiel et intégral	CHOPIN	Chimie biologique
			BRACONNIER	Mathématiques
	PRETTRE	Chimie industrielle	CUEILLERON	Chimie
	COURTY	Chimie-physique	EYRAUD Ch.	Chimie Minérale
	KUHNER	Microbiologie et Mycologie	BOUTILLIER	Minéralogie
			BOIDIN	Botanique
	CORDIER	Physiologie	JAFFARD	Mathématiques
	MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée	MESNARD	Physique
			GIGOUT	Géologie
	PARIS	Chimie minérale	LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
	AUMERAS	Chimie	LAVIOLETTE	Zoologie
	COLONGE	Chimie organique	DREUX	Chimie organique
	JANIN	Physique générale	GRANDMONTAGNE	Physique
	FLANDRIN	Géologie appliquée		
	BERNARD R.	Physique industrielle		

Maître de Conférences

MM.	TEICHNER	Chimie Industrielle	LAFORGUE	Physique
	DEPRAZ	Physique nucléaire	BERSILLON	Physiologie végétale S.P.C.N.
	FERON	Mathématiques		
	PISTOULET	Physique générale	LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
	GAUME	Physique		
	PACHECO	Chimie biologique	UZAN	Physique S.P.C.N.
	PAVANS DE CECCATY	Zoologie	DAVID L.	Géologie
	MERLIN	Chimie M.P.C.	GAUTHIER J.	Chimie
	PHILBERT	Physique nucléaire	CHENEVOY	Géologie appliquée
	PERES	Physiologie	MlleMAITROT	Physique

Maître de Conférences adjoints

MM.	PIERRON	Chimie
	LEMONDE	Physique

Chargés de Cours Complémentaires.

Mlle	FIASSON	Zoologie
MM.	PENNANEAC'H	Mathématiques générales
	BERNARD Roger	Physique
	COTILLON	Géologie appliquée
	STRIFFLING	Météorologie et Physique du globe
	MAZENOT	Géologie - agrégation
	MURET	Botanique - agrégation
	FIASSON	Zoologie - agrégation
	TRANCHAT	Physique-chimie agrégation
	SALLES	Mathématiques
	PERNOUX	Physique
	EYRAUD Y.	Physique
	BENE	Physique

Secrétaire.

M. ROUX

A Monsieur J. CUEILLERON

Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon.

Hommage de profond respect et de vive gratitude.

A MES PARENTS

A MA SOEUR

A MON FRERE

Le présent travail a été effectué de 1957 à 1960, au laboratoire de Chimie de la Faculté des Sciences de Lyon, sous la direction de Monsieur le Professeur CUEILLERON à qui nous désirons exprimer notre profonde reconnaissance pour la bienveillante attention avec laquelle il nous a toujours guidé dans notre travail.

Qu'il nous soit permis de remercier Monsieur le Professeur COURTY et Monsieur le Professeur PARIS de l'honneur qu'ils nous ont fait en voulant bien accepter de faire partie de notre Jury.

Nos remerciements vont aussi à Monsieur le Directeur du Laboratoire Central des Poudres pour l'aide matérielle qu'il a bien voulu nous accorder.

Nous n'oublions pas de remercier également le personnel du Laboratoire de Microanalyse du C.N.R.S. (division de Lyon) et particulièrement Monsieur et Madame SEMET pour leur collaboration amicale et dévouée.

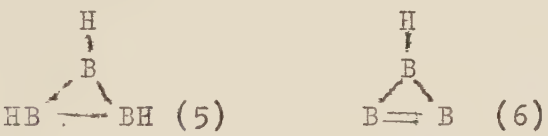
Il nous est agréable de remercier aussi Monsieur P. BUSSIERE, Chargé de Recherches au C.N.R.S. pour l'aide qu'il nous a apportée lors du dosage par transparence aux neutrons.

Puissent enfin tous nos camarades de laboratoires, trouver ici l'expression de notre profonde sympathie.

INTRODUCTION

Le bore élémentaire a été découvert en 1808 par GAY-LUSSAC et THENARD (1) en même temps que par DAVY (2) ; l'étude de ses dérivés hydrogénés n'a effectivement commencée que vers 1870. Ses produits étaient alors préparés, par hydrolyse des borures métalliques, et on leur a donné initialement des formules telles que :

BH_3 (3, 4) ; B_3H_3 (5) ; B_3H (6) ; B_8H (7)



(5) (6)

A partir de 1912, et ceci pendant plus de vingt ans, STOCK et ses collaborateurs étudient le gaz obtenu par hydrolyse acide du borure de magnésium Mg_3B_2. Les résultats de leurs travaux se trouvent rassemblés dans le livre "Hybrides of Boron and Silicon", publié par STOCK aux U.S.A. en 1933 (8). Par la suite, l'étude des boranes a été poursuivie plus particulièrement par H.I. SCHLESINGER (9); A. BURG (9) et E. WIBERG (10). Tout récemment, enfin, la nécessité d'obtenir de puissants carburants pour fusées, donna un intérêt nouveau à ces produits.

En effet, pour améliorer les performances d'une fusée on cherche à diminuer l'encombrement des réservoirs de comburant et de combustible et le volume de la chambre de combustion. Il faut donc faire appel à des carburants à haut pouvoir calorifique, par

unité de volume comme par unité de poids et à grande vitesse de combustion. Par ailleurs, le carburant doit fournir après combustion, des molécules aussi légères que possible dont la vitesse d'éjection soit suffisamment élevée. Parmi les propergols récents (cf. note 1), les boranes possèdent des pouvoirs calorifiques de l'ordre de 16 000 à 17 000 calories/gramme, ce qui leur confère des avantages certains par rapport aux carburants ordinaires. Le tableau N° 1 permet de comparer les différents carburants entre-eux (11).

Les hydrures de bore ou boranes dont le tableau ci-dessus montre l'intérêt forment une famille dont les termes les mieux connus à l'heure actuelle sont les suivants :

B_2H_6	diborane
B_4H_{10}	tétraborane
B_5H_9	pentaborane
B_5H_{11}	dihydropentaborane
B_6H_{10}	hexaborane
$B_{10}H_{14}$	décaborane.

On trouve aussi mentionnée dans la littérature l'existence de corps tels que : B_3H_8 (14) ; B_6H_{12} (12) ; B_8H_X (9) ; B_9H_{13} (13), et celle de polymères élevés dont les formules sont mal établies, par exemple : $BH_{0,6}$ (15) ; BH_X (16).

Au point de vue classification, la tendance actuelle serait de diviser les boranes en deux groupes (17) :

B_nH_{n+4} : B_2H_6 B_5H_9 B_6H_{10} $B_{10}H_{14}$

B_nH_{n+6} : B_4H_{10} B_5H_{11}

TABLEAU N°1

Carburant	Masse volumique.	Combustion dans l'air Pouvoir calorifique		Indice de performance.
		Cal/g	Cal/ml	
Be	1,85	16.200	29.900	2,37
B	2,3	14.000	32.000	2,27
$B_{10}H_{14}$	0,94	15.000 17.800	14.100	1,6
B_4H_{10}	0,56	17.000	9.500	1,37
B_5H_9	0,61	16.200	9.900	1,36
Al	2,70	7.400	20.000	1,31
C	2,25	7.800	17.600	1,26
B_2H_6	0,45	17.500	7.800	1,25
Si	2,4	7.300	17.600	1,22
Ti	4,5	4.500	20.500	1,04
TRO	0,82	10.200	8.400	1
C_2H_2	0,62	11.500	7.100	0,97
LiH	0,82	9.900	8.100	0,96
Silane	0,68	9.500	6.500	0,83
C_2H_5OH	0,79	7.500	5.900	0,71
N_2H_4	1,04	5.000	5.200	0,55

On appelle indice de performance du carbure étudié le rapport :

$$\sqrt{\frac{p_c/\text{unité de poids du carb. étudié} \times p_c/\text{unité de vol. du carb. étudié}}{p_c/\text{unité de poids du TRO} \times p_c/\text{unité de vol. du TRO}}}$$

TRO désignant un carburant ordinaire pour turbo-réacteur.

On a même émis l'hypothèse (18) que les termes de ces deux séries seraient en fait le résultat de liaisons par pont hydrogène (cf. p.6) de motifs plus simples de formule générale :

$$B_nH_{n+2} \quad : \quad BH_3 \quad B_2H_4 \quad \ldots \text{ etc}$$

Dans ces conditions, on devrait écrire par exemple :

$$B_{10}H_{14} = B_5H_7\text{-}B_5H_7 \qquad \text{et} \qquad B_5H_{11} = B_3H_5\text{-}\ 2BH_3$$

Quoi qu'il en soit, il semble n'exister aucun accord entre ce mode d'écriture et la structure réelle des hydrures du moins dans le cas où celle-ci a été établie assez sûrement, par exemple pour B_5H_9 (19) et pour $B_{10}H_{14}$ (20).

Récemment, R.W. PARRY et L.J. EDWARDS (21) à la suite d'une étude systématique ont rangé les hydrures de bore en quatre séries :

$$B_nH_{n+6} \qquad B_nH_{n+4} \qquad B_nH_{n+2} \qquad \text{et} \qquad B_nH_n$$

La préparation des divers termes de la série des boranes se fait par simple traitement thermique de l'un d'entre eux. Initialement, le borane de départ était le tétraborane, principal produit de l'hydrolyse acide du borure de magnésium (22). Par la suite, de nouvelles méthodes dont nous reparlerons plus loin (cf. p. 8), permirent d'obtenir du diborane en quantité suffisante pour être utilisée à la préparation de ses homologues supérieurs.

Relativement aux propriétés chimiques de ces corps, on peut, de façon générale, indiquer que la plupart de ces hydrures subissent une hydrolyse plus ou moins rapide, d'où la nécessité de les manipuler à l'abri de l'humidité. D'autre part, ces corps extrêmement réducteurs manifestent une vive réactivité vis à vis de l'oxygène, qui peut même s'accompagner de violentes explosions. Ils brûlent à l'air avec une jolie flamme verte. A la chaleur, ils sont tous instables. Chauffés sous vide, ils commencent à se décomposer à partir de 100°C ; entre

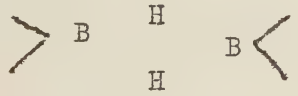
600 et 700°C, les produits de la décomposition sont le bore et l'hydrogène. Les boranes peuvent donner lieu à des réactions de substitution et à des réactions d'addition, ils réagissent par exemple, avec les halogènes pour donner des composés tels que : B_2H_5Br (23) ; $B_{10}H_{12}I_2$ (15) et par exemple avec l'ammoniac pour donner des composés d'addition tels que : B_4H_{10},4 NH_3 ; $B_{10}H_{14}$,6 NH_3 (15).

Quant à leurs propriétés physiques, de façon générale, les boranes sont des corps volatils ; seul le décaborane est solide dans les conditions normales de température et de pression. Le tableau ci-dessous, résume leurs propriétés principales

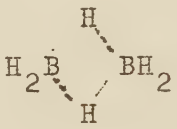
Boranes	Température de fusion °C	Température ébullition. °C	Densité
B_2H_6	- 165,5	- 92,5	0,438 à -92°5
B_4H_{10}	- 120	16	0,56 à -35°
B_5H_9	- 46,8	58	0,61 à 0°
B_5H_{11}	- 123	65	
B_6H_{10}	- 90		
$B_{10}H_{14}$	99,5	213	0,94 à 25°

Les boranes ont chacun une structure fort compliquée et assez particulière ; ces hydrures sont considérés en effet comme étant des molécules à défaut d'électrons.

Si nous étudions par exemple le cas du diborane, nous remarquons qu'il y a 12 électrons pour lier 8 atomes. Or, les liaisons terminales B-H, et on l'a montré, sont des liaisons normales à 2 électrons ; par suite, le déficit en électrons se concentre sur la configuration atomique :



La structure électronique du diborane n'est toujours pas connue d'une façon très sûre mais pour rendre comple de cette configuration, on peut admettre qu'il existe une liaison de résonance entre deux groupements BH_3, symbolisée par la figure :



On l'appelle liaison par pont hydrogène c'est-à-dire que les atomes d'hydrogène du pont partagent leur paire d'électrons réciproquement avec les deux atomes de bore.

Cette hypothèse est à l'heure actuelle la plus couramment admise, ce qui n'empêche pas de supposer aussi que l'on pourrait avoir d'autres configurations (25).

Au moment où nous avons commencé ce travail, si de nombreux résultats étaient connus à propos de la préparation et des propriétés du diborane, par contre dans le cas des boranes supérieurs tels que : B_4H_{10}, B_5H_9, B_5H_{11} et $B_{10}H_{14}$, mis à part les quelques méthodes de préparation et les réactions de combustion et d'hydrolyse, on ne connaissait que très peu de dérivés de ces hydrures. Ces derniers étaient, d'ailleurs, les suivants :

B_4H_{10}- 4 NH_3 ; B_5H_9- 4 NH_3 ; B_5H_9- 2 NMe_3 ; $B_{10}H_{14}$- 6 NH_3

$B_{10}H_{12}I_2$; $B_{10}H_{12}Br_2$

Il nous a donc semblé intéressant de préparer des composés nouveaux du décaborane, composés d'addition ou de substitution. En effet, ces produits pourraient au besoin permettre soit de contribuer à élucider la structure des dérivés hydrogénés du bore, soit à obtenir de nouveaux carburants.

Mais avant d'entreprendre l'étude des réactions entre le décaborane et des réactifs appropriés, nous avons été dans l'obligation de préparer cet hydrure, produit rare même dans les laboratoires. Initialement, nous avons donc essayé de trouver une méthode originale d'obtention du décaborane ; or, comme il nous a semblé que le moyen le plus simple était de passer par l'intermédiaire du diborane, nous avons commencé notre travail par la préparation de ce premier borane : B_2H_6.

Dans un premier chapitre, nous exposerons la méthode de préparation et d'analyse du diborane, corps qui nous a donc servi de matière première lors de ce travail.

Dans le chapitre deuxième, nous montrerons comment nous sommes arrivés à obtenir du décaborane à partir du diborane.

Dans le troisième chapitre, nous étudierons la manière dont nous avons tenté de substituer les radicaux hydrocarbonés à un ou à plusieurs atomes d'hydrogène de la molécule de décaborane.

Dans le quatrième chapitre, nous montrerons les difficultés que présente l'analyse de ces composés comportant à la fois du bore, du carbone et de l'hydrogène.

Dans le cinquième chapitre, nous étudierons l'action du décaborane sur la pyridine.

Enfin, nous terminerons par un bref exposé sur les dangers que présente la manipulation de ces différents composés.

CHAPITRE I

PREPARATION DU DIBORANE

I - Généralités

Dans les conditions normales de température et de pression, le diborane est un gaz incolore, d'odeur désagréable, brûlant avec une flamme verte. Il se liquéfie à - 92,5°C sous 760 mm de mercure et se solidifie à -165°C. STOCK et FRIEDERICI l'ont obtenu pour la première fois en étudiant la décomposition thermique du tétraborane (26). En effet, chauffé entre 90 et 95°C, en tube scellé, pendant 5 h, le tétraborane se décompose en donnant entre autres du diborane (27). D'après ce mode de préparation le rendement est assez faible. SCHLESINGER et BURG obtinrent des quantités plus importantes de diborane en faisant passer un mélange d'hydrogène et de trichlorure de bore à travers une décharge électrique, sous pression réduite (28). Les méthodes actuelles consistent pour la plupart, à réduire un halogènure de bore soit par l'hydrogène en présence d'un catalyseur, soit par un hydrure métallique ; elles permettent d'atteindre de très bons rendements en diborane. Nous allons donner un aperçu rapide de ces méthodes,à l'aide d'exemples :

- Le diborane se forme au cours de la réduction du trifluorure de bore par l'hydrure de lithium en milieu éther éthylique anhydre (29).

- Au lieu d'un hydrure simple, on peut, toujours dans un solvant non aqueux, réduire le trifluorure de bore, soit par un borohydrure tel que $LiBH_4$, soit par un hydrure double, par exemple, $LiAlH_4$; ces réactions s'écrivent ainsi :

$$3\ LiBH_4 + BF_3 \rightarrow 2\ B_2H_6 + 3\ LiF \qquad (30)$$

$$3\ LiAlH_4 + 4\ BF_3 \rightarrow 2\ B_2H_6 + 3\ LiF + 3\ AlF_3 \qquad (31)$$

- On a proposé également des méthodes qui ne font pas intervenir de solvants ; par passage de trifluorure de bore gazeux et d'hydrogène sur de la poudre d'aluminium, à température élevée, (300-500°C), on obtient du diborane (32). Au lieu d'aluminium, on peut utiliser du magnésium, du zinc, ou du sodium et on peut même remplacer le métal par un hydrure alcalin ou alcalino-terreux : NaH, CaH_2 (32).

Pour préparer du diborane, nous avons pensé que le plus simple était de réduire le trifluorure de bore soit par le borohydrure de potassium ou tétrahydruroborate de potassium, KBH_4, soit par l'hydrure double de lithium et d'aluminium ou tétrahydruroaluminate de lithium, $LiAlH_4$, puisque ces réactifs sont commerciaux.

Nous examinerons en premier lieu la préparation du composé d'addition du trifluorure de bore avec l'éther éthylique, composé qu'il est préférable d'utiliser pour effectuer les réactions envisagées. En second lieu, nous étudierons l'action de ce composé, successivement sur le borohydrure de potassium et sur l'hydrure double de lithium et d'aluminium.

II - Préparation de l'éthérate du trifluorure de bore

Le trifluorure de bore gazeux, dans les conditions normales de température et de pression, réagit très facilement avec l'éther éthylique pour donner un composé d'addition, liquide à température ordinaire, de formule : BF_3-Et_2O. L'avantage d'avoir le trifluorure de bore engagé dans une phase liquide est d'obtenir une meilleure réaction avec l'hydrure ou le borohydrure, produits solides qui sont utilisés tels quels, ou en solution dans un solvant organique, par exemple l'éther éthylique ou le dioxanne-1,4.

Les températures de fusion et d'ébullition du trifluorure de bore et de son composé d'addition avec l'éther, sont les suivantes :

	t_E °C	t_F °C
BF_3	- 101 (33)	- 127 (34)
BF_3-Et_2O	124	- 52

L'éthérate est un liquide incolore, fumant à l'air. Il se dissocie dès 60-70°C.

Degré de dissociation %	t °C
0,833	73
0,851	75
0,894	85
0,926	96 (35)

Comme produits de départ, pour préparer l'éthérate, nous avons utilisé du trifluorure de bore, fourni à l'état de gaz comprimé par la Société d'Electrochimie Electro-Métallurgie et Aciéries Electriques d'UGINE et de l'éther éthylique séché préalablement sur du sodium. L'opération en elle-même ne présente

guère de difficultés, c'est une absorption d'une phase gazeuse dans une phase liquide. Le principal est d'obtenir en fin de réaction, un produit pur et incolore.

Pour la réalisation de l'appareillage, nous avons fait entrer en jeu les considérations suivantes :

Il est nécessaire d'éviter tout retour du solvant dans la bouteille du trifluorure de bore. Il faut pouvoir démonter et nettoyer facilement l'appareil. Il faut éviter toute trace d'humidité risquant d'hydrolyser le trifluorure de bore. De plus, il faut refroidir le ballon réactionnel car l'addition du trifluorure de bore et de l'éther est exothermique.

D'après ce qui précède, l'appareil (cf. p. 12) comporte deux robinets, l'un R_1 branché en permanence sur la bouteille de trifluorure de bore par l'intermédiaire d'un tube de polyéthylène, l'autre R_2, relié à une pompe à palettes ; un manomètre à mercure M ; un flacon de garde F ; un ballon réactionnel à deux tubulures B_r (1000 cm^3) ; une boule à brome B montée sur une des tubulures.

Pour éviter le grippage des joints rôdés, ainsi que la décomposition du trifluorure de bore au contact de la graisse, nous nous sommes servis de graisse Apiezon N, distribuée par la "Metropolitan-Vickers Electrical Co., Ltd".

Lors de nos premières manipulations (fig. N°1) l'ensemble était initialement séché et dégazé sous vide ; le ballon réactionnel était placé dans un bain de glace fondante. On faisait pénétrer doucement le trifluorure de bore jusqu'à y établir une pression légèrement inférieure à la pression atmosphérique. De la boule à brome, on laissait alors tomber un peu d'éther dans le ballon, il réagissait avec le gaz, la pression diminuait par suite de l'absorption ; on envoyait à nouveau un peu de trifluorure de bore, puis de l'éther ... Une fois tout l'éther versé, on siphonnait le composé d'addition ainsi obtenu par le tube T.

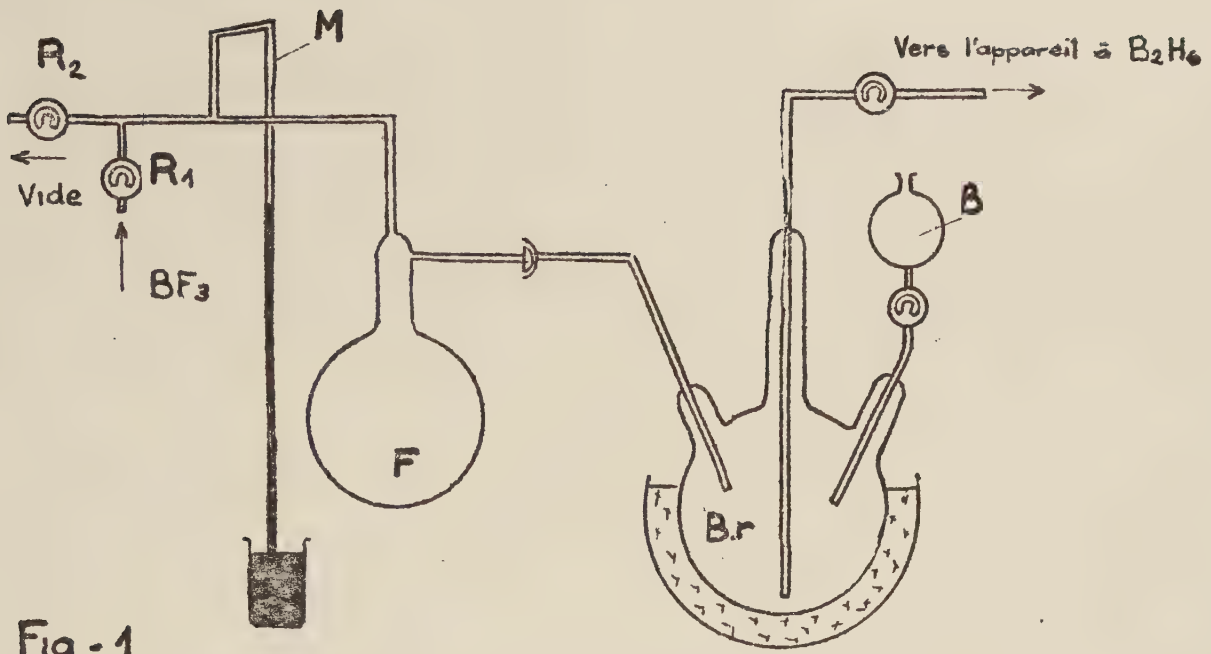

R2
M
Vers l'appareil à B2H6
Vide
R1
BF3
B
F
B.r

Fig - 1

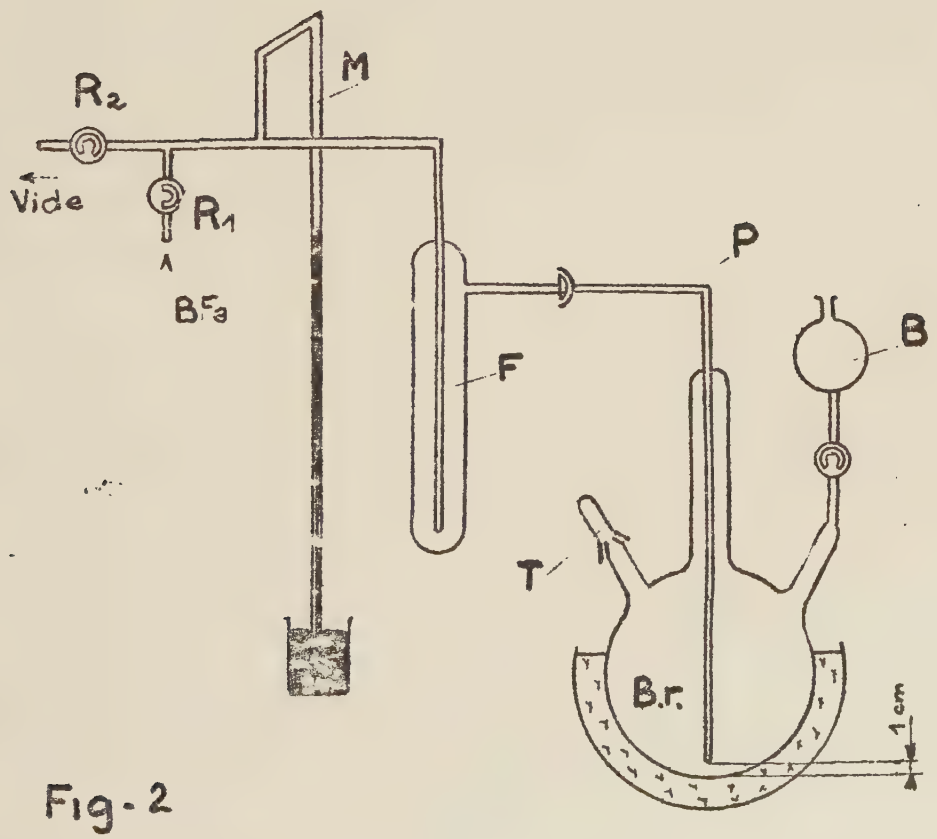

R2
M
Vide
R1
BF3
P
B
F
T
B.r
1 cm

Fig - 2

L'inconvénient était que la réaction ne se passait pas uniquement dans le ballon réactionnel ; le débit de trifluorure de bore n'étant pas rigoureusement constant, les vapeurs d'éther remontaient parfois jusqu'au flacon de garde où elles rencontraient le trifluorure de bore, ce qui créait une nouvelle dépression. De plus, l'éther en traversant le robinet de la boule à brome entraînait plus ou moins de graisse, ce qui colorait en jaune le complexe obtenu.

Par la suite (cf. fig. N° 2), nous avons préféré emplir l'appareil, une fois séché, d'azote R (cf. Note N° 2) sous pression normale, puis ajouter par la tubulure T, la totalité de l'éther à traiter et y faire barboter lentement le trifluorure de bore grâce au tube plongeur P. Lorsque l'absorption était terminée, le trifluorure de bore en excès se dégageait dans l'atmosphère. Dans ce cas, le ballon réactionnel avait une capacité de 500 cm^3 ; la quantité d'éther à traiter était de 250 cm^3 et l'opération durait de 45 à 60 minutes. Le liquide incolore obtenu était utilisé immédiatement ou conservé dans des flacons de polyéthylène à l'abri de la lumière et de la chaleur. Nous avons pu conserver, dans ces conditions, de l'éthérate de trifluorure pendant une dizaine de jours, sans observer de traces de décomposition. Au bout de ce temps, le complexe se trouble, prend une coloration jaune puis brune.

Lors de nos premiers essais, nous obtenions un composé d'addition coloré par diverses impuretés (graisse de rodage, particules de coton ...), nous le purifions alors par simple distillation sous vide ce qui n'entraîne pas sa décomposition.

A titre de vérification, nous avons dosé le trifluorure de bore contenu dans l'éthérate en faisant agir (36) une quantité connue de fluorure de sodium sur une quantité déterminée d'éthérate de trifluorure de bore ou trifluorure de bore diéthyléther, ce qui produit du tétrafluoborate de sodium :

$$BF_3\text{-}Et_2O + NaF \rightarrow NaBF_4 + Et_2O$$

On élimine l'éther par évaporation ; on pèse le tétrafluoborate de sodium d'où l'on déduit le poids de trifluoborure de bore, engagé sous forme d'éthérate. Les résultats confirmèrent la formule : $BF_3\text{-}Et_2O$.

Calc. % :	BF_3	47,8
Tr.		47,5

III - Préparation du diborane

A - Utilisation du borohydrure de potassium

Après avoir pris connaissance d'un brevet américain (37), nous avons envisagé de préparer le diborane par action du complexe liquide : BF_3-Et_2O, sur le borohydrure de potassium en suspension dans l'éther anhydre, d'autres publications américaines (38, 39) venant par la suite compléter ces premières données.

La réaction n'est pas simple, elle s'accompagne certainement de réactions annexes conduisant à des tétrafluoborates alcalins. Si nous voulons toutefois représenter la réaction principale, nous pouvons écrire :

$$3\ KBH_4 + BF_3 \rightarrow 2\ B_2H_6 + 3\ KF$$

La réaction doit s'effectuer entre 50 et 75°C.

Le borohydrure de potassium qui nous a été fourni par la Société RHONE-POULENC est un solide blanc, soluble dans l'eau et l'ammoniac liquide, mais insoluble pratiquement dans les éthers-oxydes. Nous l'avons utilisé en suspension dans l'éther éthylique. Etant donné qu'il doit être aussi pulvérulent que possible au moment de la réaction et qu'il a tendance à s'agglomérer dans les récipients où il est conservé, nous l'avons chauffé lègèrement sous vide, en l'agitant avant de l'utiliser.

L'opération consiste donc à faire réagir un liquide : BF_3-Et_2O sur un solide KBH_4 en suspension dans l'éther et à piéger les gaz qui se dégagent. Cependant, la réaction doit se faire à l'abri de l'air et de l'humidité ; une agitation correcte et un chauffage homogène la facilitent. L'appareil auquel nous nous sommes tenus après de multiples essais est ainsi consitué (fig. 3).

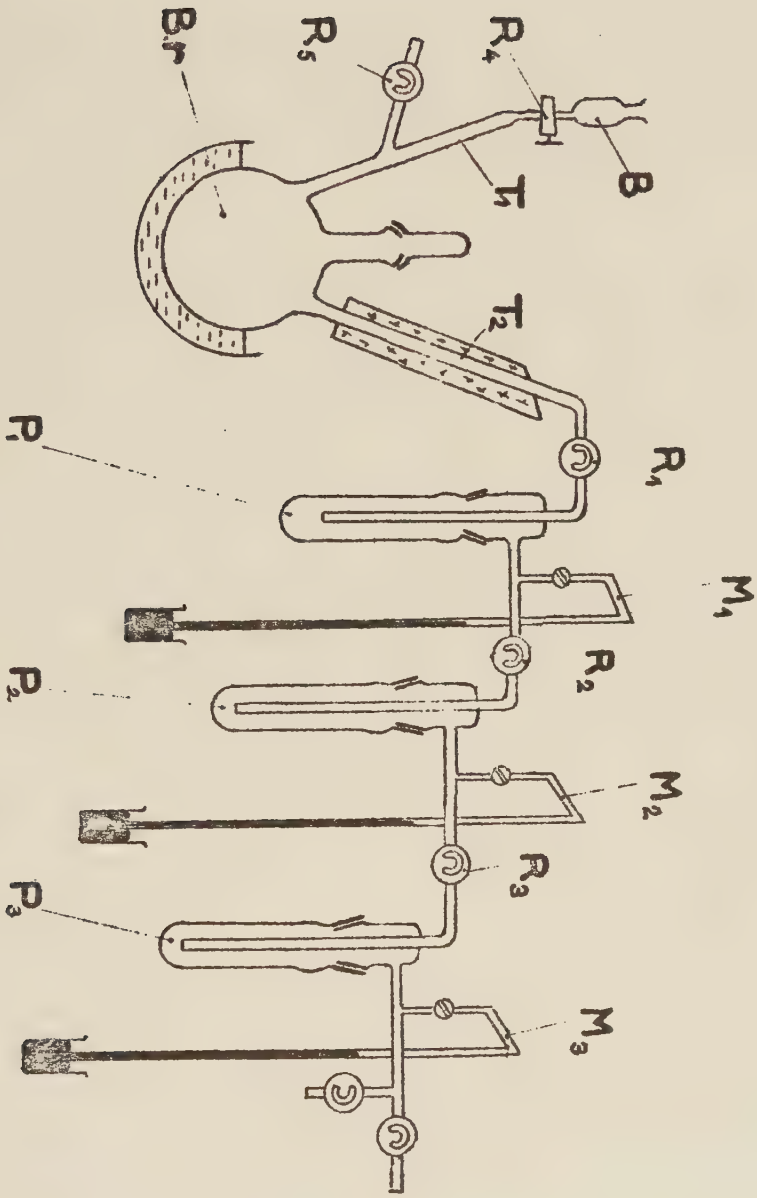


Fig. 3

Le ballon réactionnel B_r est un ballon à deux tubulures de 250 cm^3. Le col comporte un rôdage sphérique mâle sur lequel peut s'adapter suivant le moment :

- soit un rôdage sphérique femelle fermé, que l'on utilise avant l'opération, pendant le séchage de l'appareil sous vide.
- soit un rôdage sphérique femelle auquel est soudé l'agitateur à joint de mercure.

Sur une tubulure T_1 sont soudés une boule à brome B de 50 cm^3 destinée à contenir l'éthérate de trifluorure de bore et un robinet à boisseau R_5 permettant soit de faire le vide dans l'appareil, soit d'y introduire de l'azote. L'autre tubulure T_2, comporte un manchon réfrigérant à carboglace pour faire refluer l'éther et est reliée au reste de l'appareillage. Ce dernier consiste en une série de trois pièges : P_1, P_2, P_3 ; le premier qui sera entouré d'un mélange réfrigérant : carboglace + alcool est destiné à retenir, le cas échéant, des traces d'éther, les deux derniers qui seront entourés d'azote liquide sont destinés à condenser le diborane. Ces trois pièges peuvent être isolés les uns des autres par un système de robinets R_1, R_2, R_3 et à chacun d'entre-eux correspond un manomètre à mercure M_1, M_2, M_3 servant éventuellement de tube de sécurité.

L'extrêmité de l'appareil est enfin reliée à une rampe à vide.

Le ballon B_r est chauffé au bain d'huile. L'agitation est effectuée à l'aide d'un agitateur à joint de mercure.

Initialement, les nombreux rôdages, graissés avec de l'Apiezon M, avaient l'inconvénient de retenir des produits borés d'odeur désagréable ; c'est pourquoi nous avons utilisé par la suite l'Apiezon N qui n'offre pas cet inconvénient. A noter que les autres graisses à vide classiques ont tendance à décomposer plus ou moins le diborane, en vertu de quoi, nous n'avons jamais essayé de les employer.

Pour faciliter le nettoyage des pièges, ce dont nous reparlerons plus loin, ceux -ci sont démontables grâce à des rodages coniques.

Manipulation - L'appareil propre est dégazé par chauffage sous vide. On rétablit la pression atmosphérique avec de l'azote R et on ferme le robinet R_1. Un poids donné de borohydrure de potassium est alors introduit par le col du ballon réactionnel. On maintient pendant ce temps une légère surpression d'azote afin d'éviter toute rentrée d'air. On fixe l'agitateur et on met en place le bain d'huile. On rouvre le robinet R_1 et l'addition du complexe contenu dans la boule à brome B commence. La réaction s'amorce. On met en marche l'agitateur et on chauffe le ballon réactionnel vers 60°C.

L'éthérate de trifluorure de bore est versé par petites portions. Avant chaque addition, on entraîne les gaz formés vers les pièges par un courant d'azote. Ce dernier rentre par R_5 et sort par R_3.

En fin d'opération, on laisse passer un lent courant d'azote pendant 10 à 15 minutes et on termine en isolant les pièges P_2 et P_3 du reste de l'appareil.

Observations- Il est à noter que l'addition de l'éthérate provoque parfois des surpressions dont on n'arrive pas toujours à se rendre maître. L'échappement gazeux a alors lieu par le joint de l'agitateur à mercure, ce qui est l'inconvénient de ce mode d'agitation. De plus, la réaction se faisant vers 60°C, l'éther en bouillant entraîne des particules de borohydrure qui se déposent sur les parois du ballon et n'entrent donc pas en réaction.

La réaction terminée, on constate la présence dans le piège P_1 d'un liquide constitué par de l'éther éthylique. Le diborane condensé sous forme de solide cristallin blanc se trouve dans les pièges P_2 et P_3.

Résultats - En vue d'obtenir de bons rendements en diborane, nous avons fait varier systématiquement les quantités réactionnelles pour le borohydrure de potassium de 7 à 17 g, pour le complexe BF_3-Et_2O de 10 à 120 cm^3, avec addition éventuelle de 1 g de chlorure d'aluminium. Les températures de chauffage ont varié de 60 à 110°C et les durées de l'expérience d'une heure à cinq heures.

Quoi qu'il en soit, nous avons été amenés à abandonner cette méthode. Nous cherchions, en effet, à préparer du diborane en quantité importante et de façon rapide. Cette méthode ne pouvait convenir. La lenteur de l'opération, la difficulté d'avoir un système d'agitation correct et surtout les mauvais rendements nous ont conduits à chercher une autre réaction de préparation du diborane, plus favorable.

C'est alors que nous avons pris connaissance d'un article américain qui confirmait notre travail quant aux résultats et que nous reproduisons ici. La publication dont il est question dans cet article est celle qui nous avait servi de point de départ.

"Dans la publication (39), la formation du diborane par réaction du borohydrure de sodium avec l'éthérate de trifluorure de bore était décrite. Le borohydrure utilisé dans ces expériences était un produit hautement réactif, préparé à partir du diborane et du triméthoxyborohydrure de sodium. Des essais ultérieurs pour utiliser le borohydrure de sodium commercial, dans cette réaction, donnaient des résultats qui n'étaient pas satisfaisants" (40) J.amer.chem.Soc., Avril 1958.

Rappelons que le borohydrure de potassium est encore moins réactif que le borohydrure de sodium qui,lui est moins réactif que le borohydrure d'aluminium.

Dernièrement, PAUL et JOSEPH (41) sont arrivés à préparer du diborane à l'aide du borohydrure de potassium ; ils utilisèrent le chlorure de zinc ou le chlorure d'aluminium comme catalyseur et le diméthyléther du diéthylèneglycol comme solvant.

B - Utilisation de l'hydrure double de lithium et d'aluminium

Dans l'espoir d'avoir une réaction plus simple et de meilleurs rendements, nous avons essayé de réduire le complexe trifluorure de bore - diéthyléther par l'hydrure double de lithium et d'aluminium. Cet hydrure présente l'avantage sur le borohydrure de potassium d'être plus soluble dans l'éther éthylique (à 25°C, 25 à 30 g dans 100 cm^3 d'éther). De plus, la réaction a lieu à température ordinaire (31) et ne nécessite donc pas de chauffage.

La réaction peut se représenter suivant le schéma :

$$LiAlH_4 + BF_3 \rightarrow LiBH_4 + AlF_3$$

$$3\ LiBH_4 + BF_3 \rightarrow 2\ B_2H_6 + 3\ LiF$$

$$3\ LiAlH_4 + 4\ BF_3 \rightarrow 2\ B_2H_6 + 3\ LiF + 3\ AlF_3$$

SHAPIRO et Coll. (31) émettent l'hypothèse selon laquelle il se forme transitoirement du borohydrure d'aluminium $Al(BH_4)_3$ à la place du borohydrure de lithium ; la réaction globale restant toujours la même.

Le principe de l'opération est le même que lorsqu'on emploie le borohydrure de potassium mais de façon à ne pas diluer trop fortement le milieu réactionnel, nous utiliserons l'hydrure double à l'état de suspension dans l'éther éthylique.

L'appareil qui nous a servi pour cette préparation est identique à celui représenté sur la figure N° 3 ; toutefois, il ne comporte plus de bain d'huile et l'agitateur à joint de mercure est remplacé par un agitateur magnétique. De plus, la capacité du ballon réactionnel a été porté de 250 à 1000 cm^3.

Manipulation - L'appareil, dégazé, est empli d'azote ; on introduit la quantité voulu d'hydrure double de lithium et d'aluminium puis l'éther éthylique qui sert de milieu réactionnel. L'addition de l'éthérate de trifluorure de bore s'effectue par petites portions ; avant chaque nouvelle addition d'éthérate, on balaie les gaz formés antérieurement par un courant d'azote.

Observations - Au début de la réaction, on constate que l'addition de l'éthérate provoque des soubresauts dans le ballon réactionnel et qu'elle se fait avec dégagement de chaleur. A ce stade, il est nécessaire de refroidir le ballon réactionnel afin de modérer l'allure de la réaction ; on utilise un manchon de carboglace. Par la suite le dégagement de chaleur cesse, il n'est plus besoin de refroidir et l'addition de l'éthérate se poursuit à température ambiante. On note aussi une différence dans l'aspect de la phase solide. Au début de la réaction, la masse est grisâtre, puis vers la fin, son aspect est plus blanc.

Purification - La réaction de préparation terminée, les gaz condensés à la température de l'azote liquide (- 196°C), se trouvent isolés dans P_2 et P_3. Les gaz incondensables sont alors éliminés au moyen d'une pompe à palettes. On en profite pour vider, nettoyer, remplacer , sécher et dégazer le piège P_1. On remet en communication les trois pièges et on condense tout le contenu de P_2 et P_3 dans P_1 refroidi par de l'azote liquide. On vérifie que l'appareil est toujours sous vide. On réchauffe P_1, le gaz passe d'abord par P_2 entouré du mélange carboglace + acétone (-78°C), puis va se condenser dans P_3, refroidi par de l'azote liquide. S'il restait encore des traces d'éther, elles seraient retrouvées dans P_2 ; cela ne s'est produit qu'assez rarement. On obtient ainsi dans le dernier piège du diborane purifié.

Résultats - Nous avons obtenu ainsi des résultats plus satisfaisants et des volumes de diborane plus importants. Nous avons travaillé avec des quantités d'hydrure double de lithium et d'aluminium variant de 4 à 20 g, tandis que les quantités d'éthérate variaient de 70 à 280 cm^3 et celles d'éther en tant que milieu réactionnel de 60 à 250 cm^3. Les rendements en diborane purifiés étaient compris entre 60 et 90 % environ. A titre d'exemple, voici les quantités réactionnelles d'une opération :

Ether : 60 cm^3 ; éthérate : 69 cm^3 ; hydrure double : 4,22 g

Diborane à 0°C, 760 mm Hg : Théorie : 1650 ; pratique : 1250 cm^3

Rdt : 76 %

Dans ce cas, l'addition de l'éthérate a duré 3 heures. L'opération totale, entre le séchage préalable de l'appareil et la fin de la purification a duré 6 h 1/2.

Au total nous avons préparé, par cette méthode, au cours de notre travail, un peu plus de 100 litres de diborane (0°C, 760 mm Hg).

C - Préparation du complexe pyridine-borane

Nous avons pensé qu'au lieu d'utiliser le borohydrure de potassium pour obtenir le diborane, il était peut-être préférable de se servir du complexe pyridine-borane : $C_5H_5N-BH_3$ qui, par simple réaction sur le trifluorure de bore, libère du diborane (42).

Ce complexe est un liquide incolore, fondant entre 10 et 11° (43). Il est très stable à l'air ; nous en avons conservé des échantillons pendant trois mois, sans que nous ayons remarqué des traces de décomposition.

Pour préparer ce complexe, nous avons essayé de partir du borohydrure de potassium et du chlorure de pyridinium, ceci en nous inspirant de travaux identiques effectués avec le borohydrure de sodium (44).

Théoriquement, la réaction est la suivante :

$$C_5H_5N-HCl + KBH_4 \rightarrow C_5H_5N-BH_3 + KCl + H_2$$

Dans une première phase, on agite pendant deux heures du chlorure de pyridinium (50 g) avec du borohydrure de potassium (23,2 g) en présence de pyridine (150 cm^3). Il y a dégagement d'hydrogène.

Puis on chauffe à reflux une heure.

Par filtration, on sépare le chlorure de potassium de la solution du complexe $C_5H_5N-BH_3$ dans la pyridine ; l'excès de pyridine est éliminé par distillation sous vide ; le chlorure de pyridinium n'ayant pas réagi est précipité par addition d'éther ; enfin, de la solution éthérée, on extrait le complexe pyridine-borane que l'on purifie par distillation.

Malheureusement, le rendement n'a jamais dépassé 15 %, ce qui ne nous a pas incité à poursuivre cette étude.

IV - Stockage

Le stockage du diborane pose un problème délicat, en effet, les constantes physiques de ce corps sont telles qu'il doit être conservé à l'état gazeux. De plus, son instabilité en fonction du temps ne permet pas de le conserver indéfiniment.

Le diborane a donc été soit utilisé immédiatement, soit stocké dans des ballons pyrex de 1000 cm^3, soudés à la rampe à vide attenant à l'appareil de préparation. Initialement même, nous conservions ce gaz à température ambiante et sous pression atmosphérique dans le gazomètre représenté fig. N° 4 p. 25. Ce dernier a une forme telle qu'il permet de conserver 1 litre de gaz avec seulement 0,6 l de mercure. La décomposition du diborane n'apparaît effectivement qu'au bout de quelques semaines.

Remarques -

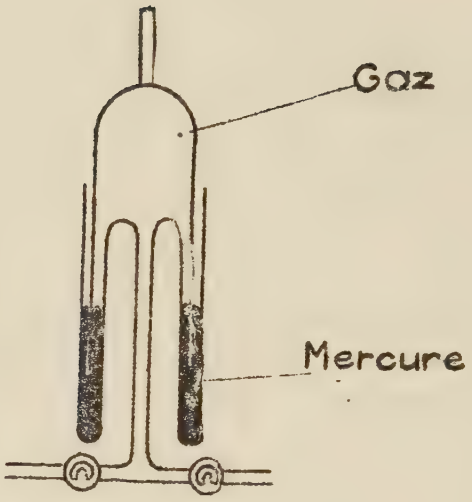
Dès qu'on met l'appareil, vide de diborane bien-entendu, en contact avec l'atmosphère extérieure, il se répand une odeur désagréable et il se forme simultanément des dépôts blancs sur les parois. En chauffant sous vide, certains de ces dépôts se décomposent en laissant sur place des traces brunes, tandis que d'autres quittent les régions chauffées pour aller se condenser dans les parties plus froides. L'élimination totale de ces dépôts est nécessaire puisqu'il est exclu d'avoir à construire, pour chaque expérience un nouvel appareil

Après divers essais, nous avons pu désinfecter et nettoyer correctement l'appareillage en y faisant circuler successivement une solution sulfurique de permanganate de potassium puis une solution d'acide chlorhydrique concentré. Ceci est suivi d'un rinçage à l'eau puis à l'alcool et à l'éther.

Nous avons utilisé avec satisfaction, au cours de ce travail, des robinets plats de marque "Vestale" ; ils sont faciles à désinfecter et ne grippent pas.

Fig. 4

Appareil de stockage
du diborane



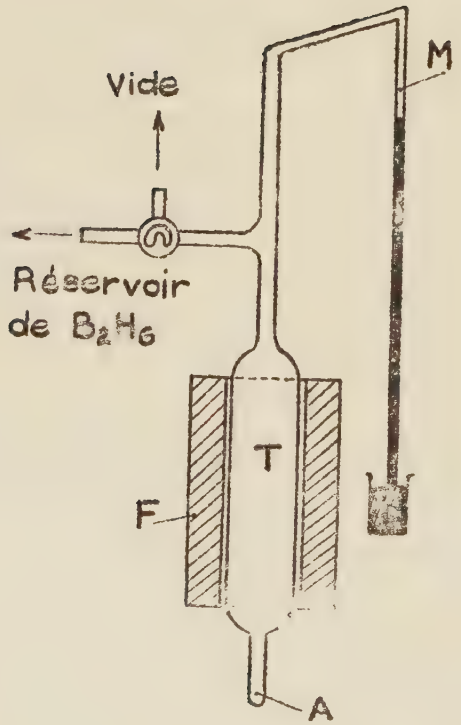


Fig. 6

Appareil d'étude
de la formation
du décaborane

V - Caractérisation

Dès nos premiers essais de préparation, nous avons caractérisé le diborane grâce aux critères suivants : il colore en brun un papier imprégné de nitrate d'argent ; il ne donne pas de fumée à l'air ; son mélange avec l'air explose avec une flamme verte.

De façon précise, nous l'avons caractérisé ensuite, par mesure de sa tension de vapeur, en déterminant la pression correspondante à une température fixe et en la comparant aux données de la littérature. La température fixe est le plus souvent la température de fusion du sulfure de carbone :

$P_{mm/Hg}$	$T^{\circ}C$	
225	- 111,8	(31)
223	- 112	(42)

Pour mesurer les basses températures, nous avons utilisé un thermocouple B.T.E.- C.T.E. que nous avons étalonné de 0°C à - 183,17°C (cf. Note N°3) et nous lisions correctement la tension de vapeur sur une règle fixée au manomètre à mercure.

Pour refroidir le diborane, nous avons employé des bains à température fixe ; fusion du sulfure de carbone, fusion de l'éther.

Nous avons employé également un cylindre d'aluminium de 3 kg évidé en sa partie centrale et dans lequel s'encastre le réservoir de diborane. On laisse ce bloc initialement refroidi à la température de l'azote liquide se réchauffer lentement à l'air libre ; la vitesse de réchauffement est d'environ 1° par minute entre - 150 et - 100°C ; on a ainsi le temps de mesurer quelques pressions et les températures correspondantes, par exemple :

$P_{mm/Hg}$	$T°C$
230	- 112
330	- 100
630	- 85

Ces chiffres indiquaient que nous étions bien en présence de diborane.

VI - Analyse du diborane

Une caractérisation n'apportant pas autant de certitude qu'une analyse, nous avons donc décidé d'analyser ce gaz.

Le principe de cette analyse est de déterminer les quantités de bore et d'hydrogène produites par décomposition thermique, sous basse pression, d'une quantité connue de diborane.

Le bore est déterminée par pesée, le diborane et l'hydrogène par volumétrie.

L'appareillage comporte (cf. fig. N° 5):

- un ballonnet A qui contient la prise de diborane à analyser ;
- un tube de quartz B où se fait la décomposition thermique ;
- un piège à azote liquide D destiné à retenir le cas échéant, le diborane non décomposé ;
- une éprouvette graduée à mercure E servant à recueillir et à mesurer l'hydrogène produit (250 cm^3 au 1/5 de cm^3).

Ces différentes parties de l'appareil sont reliées entre elles par des rodages coniques. Le tube de quartz comporte des raccords verre-quartz et ses rodages sont protégés de la chaleur par des enroulements de tube de plomb où circule de l'eau. Le ballonnet est relié à un manomètre ; il possède un robinet plat à trois voies qui permet de faire le vide dans l'appareil tout en isolant le gaz contenu dans le ballonnet. Le tube de quartz, transparent est chauffé à l'aide d'un petit four électrique de notre fabrication. Pour les dimensions du tube, on se reportera à la figure page 29.

On opère comme suit :

On prélève d'une burette graduée contenant du diborane, un certain volume de ce gaz, que l'on condense dans le ballonnet. Le ballonnet est ensuite branché au reste de l'appareil d'analyse. On fait le vide et on dégaze. Le four est mis en marche ; on suit

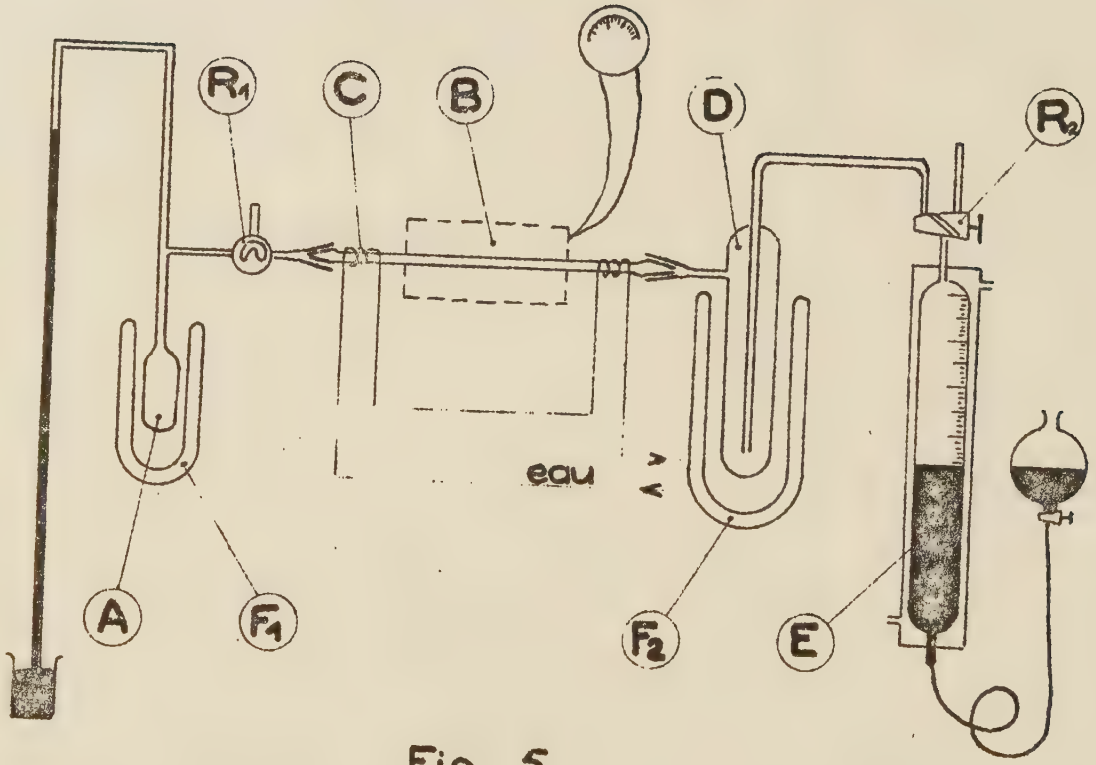
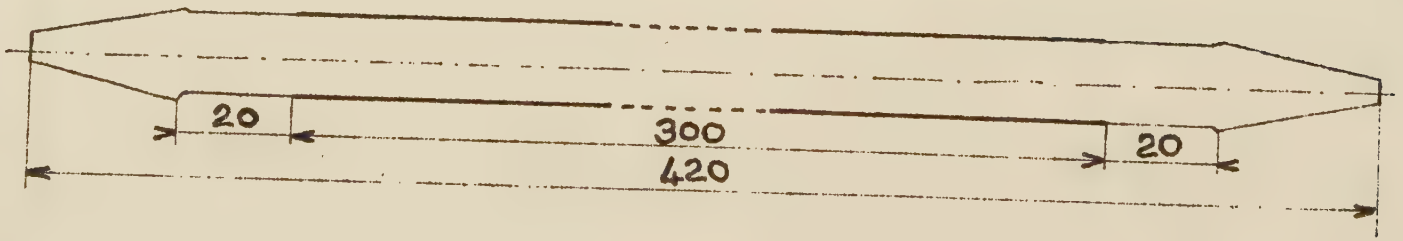


Fig. 5



sa température avec un thermocouple B.T.E. - C.T.E. étalonné par nos soins.

Une fois la température de décomposition atteinte, soit 600 à 700°C, on fait communiquer le ballonnet à l'appareillage. On laisse passer sous basse pression (20 à 50 mm Hg) un courant aussi lent que possible de diborane à travers le four. On recueille l'hydrogène dans l'éprouvette graduée. Celle-ci comporte un robinet à trois voies qui permet de chasser l'hydrogène par petites portions; ceci est nécessaire puisqu'on opère sous basse-pression. La durée totale de l'opération est d'environ 6 heures. Les premiers essais nous ont permis de constater que dans la partie du tube de quartz comprise à l'intérieur du four, il n'y avait en général aucun dépôt de bore et que, par contre, en amont du four, il se formait un dépôt noir d'aspect cristallin avec des irisations et en aval un dépôt pulvérulent dont la couleur variait du blanc au brun.

D'après ces opérations, nous avons été amenés à diminuer la longueur de la partie chauffée et à la maintenir au milieu du tube de quartz.

Par la suite, le tube d'analyse a été rempli de morceaux de quartz pour augmenter la surface de contact. Enfin, pour éviter qu'aucune particule de bore ne soit entraînée hors du tube, nous avons disposé un bouchon de laine de verre sèche à l'extrêmité refroidie du tube de quartz.

Résultats - Les prises d'essais correspondaient à des volumes de diborane exactement mesurés et de l'ordre de 100 cm^3. Dans les conditions normales, 100 cm^3 de diborane se décomposent en donnant 300 cm^3 d'hydrogène et 0,0965 g de bore, ceci suivant l'équation :

$$\underset{\text{gaz}}{B_2H_6} \rightarrow \underset{\text{solide}}{2\,B} + \underset{\text{gaz}}{3\,H_2}$$

Après une mise au point délicate, nous sommes arrivés en fin de compte à des résultats corrects. L'encombrement du tube de quartz lors des pesées, avant et après la décomposition thermique, reste malgré tout l'inconvénient majeur de cette méthode.

Dans le tableau ci-dessous, nous avons rassemblé quelques résultats qui montrent que nous avions obtenu du diborane de pureté élevée :

Vol. cm^3 B_2H_6 0°C 760 mm	Poids de bore g		Δ %	Vol. cm^3 H_2 0°C 760 mm		Δ %	Formule
	Calc.	Tr.		Calc.	Tr.		
69,34	0,0669	0,0649	2,9	208	210	- 0,9	$B_2H_{6,2}$
80,65	0,0888	0,0832	6,3*	241,9	241	0*	$B_2H_{5,5}$
72,68	0,0701	0,0720	-2,6	218	227	- 4,1	$B_2H_{6,03}$
90	0,0868	0,0890	-2,4	270	280	- 3,7	$B_2H_{6,01}$

* L'écart qui apparaît dans les mesures expérimentales du bore, alors que le dosage de l'hydrogène paraît excellent est certainement dû à une erreur sur le dosage du bore.

CHAPITRE II

PREPARATION DU DECABORANE

I - Généralités

Nous rappelerons d'abord quelques propriétés essentielles du décaborane qu'il faut connaître avant d'étudier sa préparation. Le décaborane est un solide blanc, cristallin (45). Il fond à 99,5°C et commence à se décomposer à l'air à partir de 125°C (46). Sa tension de vapeur à 55°C est de 0,3 mm de mercure, sa densité à 25°C est de 0,94 (15).

Une méthode classique de préparation d'un borane quelconque consiste,à partir d'un borane facile à préparer, à faire subir à celui-ci une décomposition thermique ; dans ces conditions, le borane de départ se scinde en radicaux intermédiaires qui se recombinent entre-eux pour donner une série de boranes. Ainsi, il ressort d'après l'étude de la pyrolyse du diborane par divers auteurs (47), (48) (49) qu'en jouant sur des facteurs tels que la pression initiale de borane de départ, la température de réaction, la durée du traitement thermique, on peut faciliter et orienter la réaction de manière à favoriser la formation d'un borane déterminé. Ces études de la pyrolyse du diborane ont permis ainsi de préciser les conditions d'obtention du tétraborane, du pentaborane et du dihydropentaborane. Quant au schéma et à l'explication de la pyrolyse et étant donné la complexité de la réaction, les auteurs sont loin d'être d'accord.

Ainsi, le schéma que propose CLARKE (50) est le suivant :

$$B_2H_6 \rightleftarrows 2\ BH_3$$

$$BH_3 + B_2H_6 \rightleftarrows B_3H_7 + H_2$$

$$B_3H_7 + B_2H_6 \rightleftarrows B_5H_{11} + H_2$$

$$B_5H_{11} + H_2 \rightleftarrows B_4H_{10} + BH_3$$

$$B_4H_{10} + H_2 \rightarrow 2\ B_2H_6$$

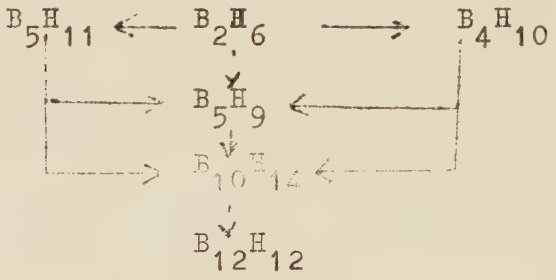
$$B_4H_{10} \rightarrow \text{polymère} + xH_2$$

$$B_5H_{11} \rightarrow \text{polymère} + yH_2$$

$$B_5H_{11} \rightarrow B_5H_9 + H_2$$

$$B_5H_9 \rightarrow \text{polymère} + zH_2$$

De son côté, H.S. BAUER (51) propose la filiation suivante :



Quoi qu'il en soit, la réaction globale de pyrolyse ne peut être assimilée à une simple réaction de polymérisation ou de polycondensation ; en effet, les boranes qui apparaissent transitoirement, se décomposent à leur tour et réagissent entre-eux.

Dans la pratique, le décaborane a été obtenu par chauffage à 115-120°C du diborane pendant 48 heures ou par chauffage du tétraborane à 90-95°C pendant 5 heures ; dans ce dernier cas, il est vraisemblable que le décaborane se forme à partir du diborane produit par décomposition du tétraborane (52). Une autre méthode

consiste à chauffer du diborane en tube scellé à 160°C sous une pression voisine de la pression atmosphérique ; on recueille,dans les parties froides du tube, du décaborane cristallisé avec un rendement de 30 % (53). De même, si l'on fait passer à travers un tube rempli de poudre d'aluminium, chauffé à 300-500°C, un mélange de trichlorure de bore et d'hydrogène, il se forme, à côté de monochlorodiborane B_2H_5Cl et de diborane, des traces de décaborane (32).

Pour préparer du décaborane par pyrolyse du diborane, avec un rendement acceptable, nous avons donc été conduits à déterminer expérimentalement les conditions de l'opération : pression initiale en décaborane, durée, température de la pyrolyse, mode d'élimination du décaborane au fur et à mesure de sa formation. Pour cela, nous avons utilisé l'appareil (fig. N° 6 p. 25). Il comporte un tube cylindrique,de diamètre 10 cm, de capacité 500 cm^3 ; à une extrêmité, il y a un manomètre M, à l'autre,un appendice A permettant de condenser le cas échéant les produits volatils. Le tout est relié à un réservoir de diborane par l'intermédiaire d'un robinet à trois voies. Le tube peut être chauffé à l'aide d'un four F.

L'opération consiste à remplir le tube sous une certaine pression initiale P_o de diborane, à chauffer le tube et à suivre l'augmentation de pression. Au bout d'un temps t, on arrête le chauffage, on condense les boranes dans l'appendice A qui est alors refroidi à l'azote liquide et on élimine l'hydrogène qui s'est produit durant l'opération. Parmi les boranes condensés, se trouve du diborane gazeux à -78°C et certainement un mélange de pentaborane et de dihydropentaborane puisqu'on observe une phase liquide sous 150 mm de pression à température ambiante.

Les domaines étudiés ainsi ont été les suivants :

Pression initiale P_o	:	200 à 500 mm Hg
Temps de chauffage t	:	3 à 30 heures
Température	:	70 à 120°C.

Il est peut-être bon de signaler qu'au cours de la première heure, on constatait, dans presque tous les cas, une augmentation de pression de l'ordre de 40 mm de mercure.

II - Préparation du décaborane

Ceci nous a conduit à adopter en définitive, les conditions opératoires suivantes qui se sont avérées les plus favorables, tant au point de vue de la durée de l'opération que du rendement en décaborane :

Température : 110-120 °C
Durée : 15-20 heures
Pression initiale de diborane : 350 à 400 mm Hg

Appareil - Il est tel que seule une partie de l'enceinte est chauffée, ceci pour permettre au décaborane de cristalliser dans l'autre partie restée à température ambiante. Il doit être parfaitement étanche pour exclure tous risques d'explosion ; il doit pouvoir être lavé et réutilisé facilement. L'appareil, représenté sur la figure N° 7 est constitué principalement d'un ballon pyrex de 3000 cm^3, à col long sur lequel est soudé un appendice qui permet, le cas échéant, de réaliser des condensations.

Opération - Le ballon est dégazé sous vide puis rempli de diborane sous une pression comprise entre 350 et 400 mm de mercure.

Le récipient est alors placé dans une étuve réglée à 110-120 °C. L'étuve utilisée a pour dimensions : 68 cm x 48 cm x 50cm. Par mesure de sécurité, nous n'y disposerons simultanément que quatre ballons au maximum. La porte de cette étuve a été remplacée par un assemblage de feuilles d'amiante (épaisseur 10 mm), comportant des trous pour laisser dépasser à l'air libre, les cols des ballons, cols sur lesquels se déposera le décaborane. Au bout de 40 minutes de chauffage, il se forme déjà un dépôt cristallin sur les parties froides. La réaction se poursuit ainsi pendant 15 à 20 heures.

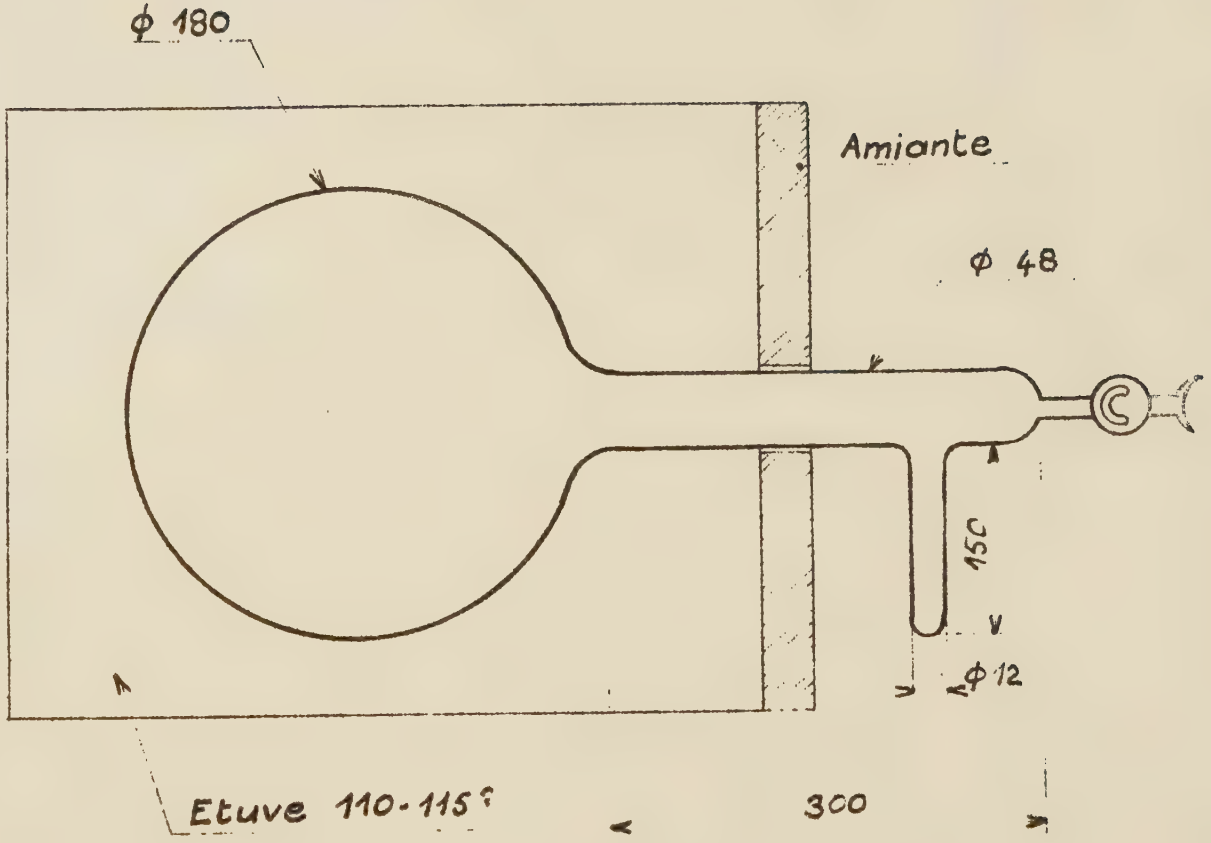


Fig - 7

Après ce laps de temps, le ballon est sorti de l'étuve et ramené à la température ambiante. Par pompage, la totalité du mélange gazeux explosif qu'il contient est éliminé ; ce mélange est constitué essentiellement par de l'hydrogène, du diborane, ce dernier étant récupéré par condensation, et divers hydrures tels que : le pentaborane, le dihydropentaborane (cf. p. 34). Le volume du diborane récupéré correspond à peu près au 1/10 de la quantité mise en oeuvre initialement ; cette mesure a été effectuée après une condensation fractionnée du mélange gazeux cité plus haut.

Après élimination complète des gaz explosifs, le ballon est empli d'air, le col du ballon est coupé avec une petite meule diamantée, et on récupère le décaborane en grattant les parois.

Le ballon et le robinet sont ensuite désinfectés par lavage avec une solution de soude chaude, puis une solution d'acide chlorhydrique ; on rince à l'eau distillée, à l'acétone et enfin à l'éther. Le ballon est séché, resoudé et utilisé à nouveau.

En répétant ces opérations plusieurs fois par semaine, nous sommes arrivés à constituer un stock de décaborane d'environ 50 g. Chaque opération étant faite sur de petites quantités, 0,5 à 1,0 g, il est difficile de chiffrer exactement le rendement en décaborane. En effet, les pertes inévitables, lors de la récupération du solide dans le ballon et au cours des manipulations, prennent, dans ces conditions, une valeur relativement importante. Quoi qu'il en soit, le rendement doit être assez élevé puisque, par exemple, à partir de 990 cm^3 de diborane pris à 0 °C et sous 760 mm de mercure, nous obtenons, après purification par sublimation, 0,433 g de décaborane. Si tout le diborane qui a réagi s'était transformé en décaborane, suivant l'unique réaction :

$$5\ B_2H_6 \rightarrow B_{10}H_{14} + 8\ H_2$$

nous aurions dû obtenir 0,98 g de produit.

III - Purification et stockage

Le décaborane ainsi obtenu est toujours souillé par des hydrures supérieurs non volatils, il est nécessaire de le purifier.

Nous avons procédé surtout à des purifications par sublimation sous vide. A raison d'environ 1 g, du décaborane est versé dans un matras de 125 cm^3 à l'aide d'un entonnoir à longue tige de manière à ne pas souiller le col du matras ; avec une trompe à eau, on établit une pression de quelques dizaines de mm de mercure et on place la partie inférieure du matras dans un bain d'huile porté à une température comprise entre 60 et 90 °C. Le décaborane volatil se sépare dans ces conditions, des hydrures de bore supérieurs non volatils et va se recristalliser sur les parois froides du col du matras. Cette sublimation est assez longue : pour subliner correctement 1 g de décaborane, il faut compter environ 1 heure.

Le décaborane sublimé est récupéré à l'aide d'un grattoir en acier inoxydable. Il se présente sous forme de petits cristaux blancs alors qu'avant la sublimation, il était teinté en jaune plus ou moins soutenu.

Ce décaborane est conservé dans des pèse-filtres, à l'intérieur d'un dessiccateur à acide sulfurique. Ainsi purifié, le décaborane est stable, il n'y a pas à craindre qu'il se décompose brutalement.

Nous avons également purifié le décaborane par recristallisation successives dans l'éther de pétrole. On obtient par cette méthode, de longues et fines aiguilles blanches, ainsi que de gros cristaux, longs de 15 à 20 mm, larges de 5 à 8 mm et pesant jusqu'à 20 cg.

IV - Analyse du décaborane

Cette analyse a eu pour but de nous apporter une preuve formelle que le corps obtenu était bien du décaborane, car son mode de préparation et sa température de fusion en donnaient déjà la quasi-certitude. Calquée sur celle du diborane, l'analyse repose sur la mesure des quantités respectives de bore solide et d'hydrogène gazeux provenant de la décomposition thermique de la molécule, suivant l'équation :

$$\underset{\text{solide}}{B_{10}H_{14}} \rightarrow \underset{\text{solide}}{10\ B} + \underset{\text{gaz}}{7\ H_2}$$

L'anlyse comportera donc deux pesées, l'une relative au poids de la substance, l'autre au poids de bore élémentaire et une mesure de volume pour l'hydrogène.

L'appareillage très simple, comprend essentiellement (cf. fig. 8) :

- un tube de quartz fermé à une extrêmité, long de 38 cm, ayant 8 mm de diamètre extérieur et 6 mm de diamètre intérieur. La partie médiane de ce tube est placé dans un petit four électrique pouvant atteindre 1000 °C.
- une trompe à chute qui permet de recueillir le gaz produit (cf. fig. 9).
- entre ces deux parties, un appareillage très court qui comporte un manomètre à mercure, un piège et une prise pour effectuer le vide.

On pèse le tube de quartz vide puis rempli d'un peu de décaborane, la prise d'essai étant de l'ordre de 10 à 20 mg. On fixe le tube au reste de l'appareillage. On établit un vide primaire avec une pompe à palettes puis on met en marche la trompe à chûte. Au bout de 30 minutes d'aspiration, le four est porté à 600 °C, après quoi, avec un deuxième four, on chauffe doucement le décaborane entre 50 et 80°C. Les vapeurs de décaborane passent alors dans le premier

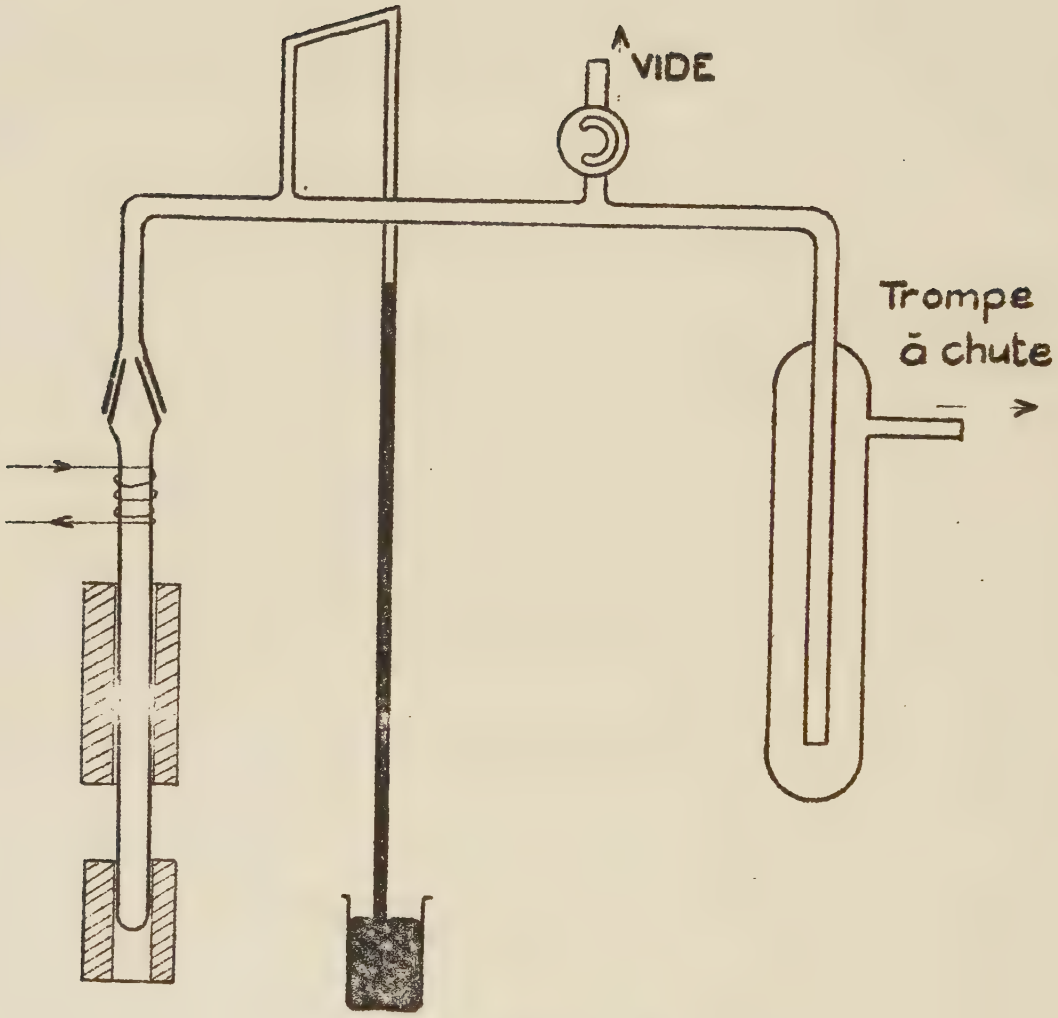


Fig. 8

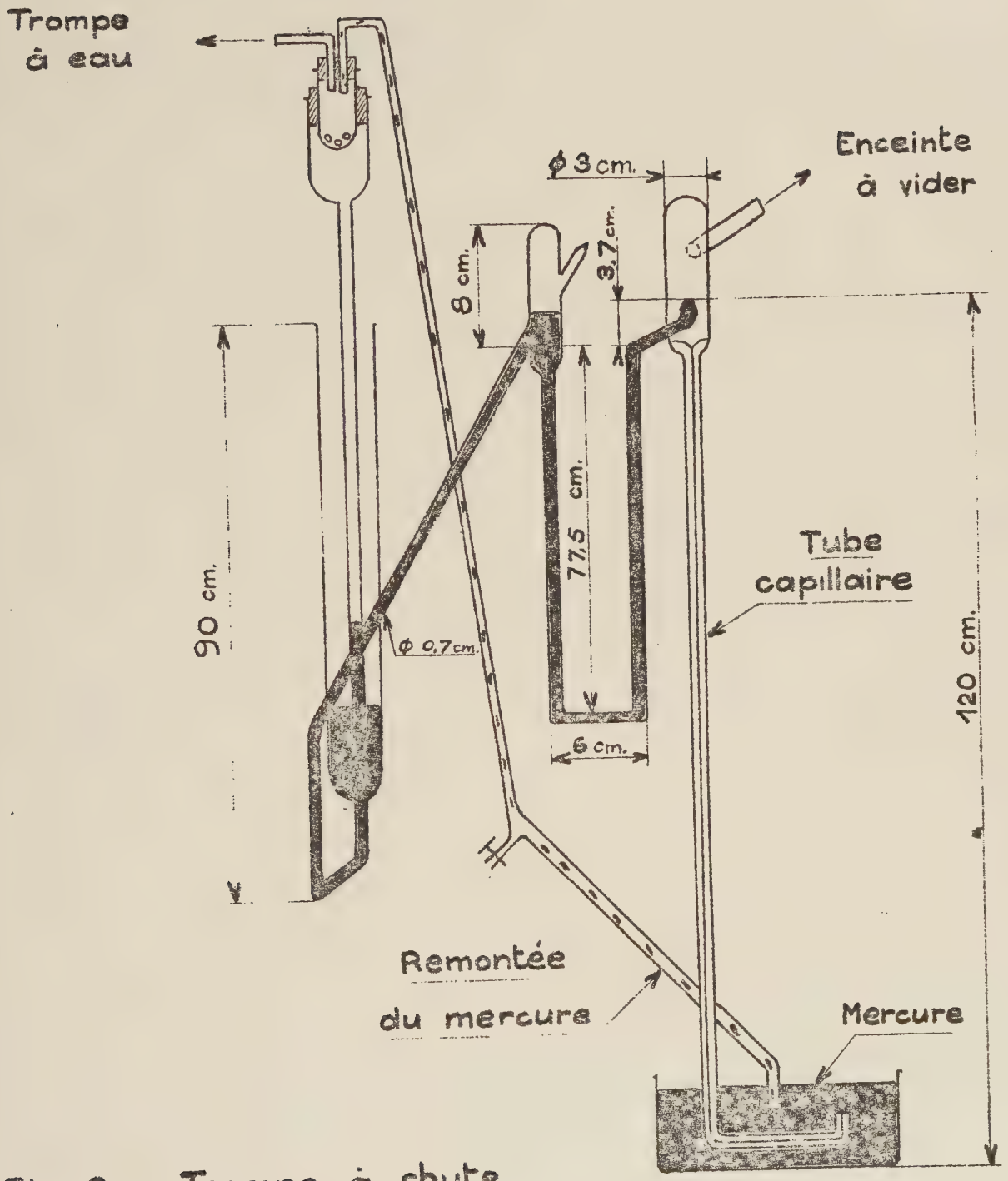


Fig. 9 Trompe à chute

four où elles se décomposent. En fin d'opération, on retire le deuxième four et on fait descendre le premier. L'opération est terminée quand on a rétabli dans l'appareil un vide identique à celui existant initialement, vide mesuré grâce à la pompe à chute. L'hydrogène dégagé pendant la réaction est recueilli sur une petite cuve à mercure.

Cette analyse, faite dès les premiers essais de préparation du décaborane devait nécessairement porter sur les faibles quantités de produit que nous pouvions obtenir à cette époque. Dans ces conditions, nous pouvions espérer arriver, pour le dosage du bore, à une précision acceptable, le dosage de l'hydrogène devant, par contre, être seulement approché. En effet, à une prise d'essai de l'ordre de 1 cg de décaborane correspond un dépôt de bore dont le poids est de l'ordre de 1 cg et un dégagement d'hydrogène dont le volume est de l'ordre de 10 cm^3. La détermination de ce volume, avec une précision rigoureuse, n'est matériellement pas possible. Voici à titre d'exemple, deux résultats :

Poids en gramme décaborane	Poids en gramme bore		Vol. hydrogène cm^3 0°C, 760 mm Hg	
	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
0,0108	0,0095	0,0090	13,8	12,5
0,0172	0,0152	0,0142	22,0	20,6

V - Spectre infra-rouge

Nous avons déterminé le spectre infra-rouge d'une solution de décaborane dans le sulfure de carbone, dans la région 700-3000 cm^{-1}. L'appareil utilisé était un spectrographe PERKIN-ELMER, modèle 21, à double-faisceau et avec optique en chlorure de sodium.

Ce spectre (cf. fig. p. 57) présente une bande importante à 2500 cm^{-1} qui correspond aux nombreuses liaisons terminales B-H. A 1925 et 1890 cm^{-1}, les deux pics sont dus aux quatre liaisons par pont hydrogène : B-H---B. Enfin, toute une série de bandes 1010, 961, 932, 918, 896, 856, 768, 742, 705 cm^{-1} qui sont dues, soit aux fréquences de rotation B-B du squelette, soit aux fréquences de rotation B-H. Entre 1600 et 1400 cm^{-1}, on constate une absorption due au sulfure de carbone.

Ce spectre est bien en accord avec les résultats de W.E. KELLER et H.L. JOHNSTON (54).

Nous aurons d'ailleurs l'occasion de reparler plus loin de ce spectre (cf. fig. p. 58) à propos de la structure des dérivés alcoylés du décaborane.

VI - Spectre Ultra-violet

Le spectre d'absorption dans l'ultra-violet a été déterminé pour une solution de décaborane dans le chloroforme. Le coefficient d'absorption est maximum pour 2710 Å (cf. fig. 10, p. 58).

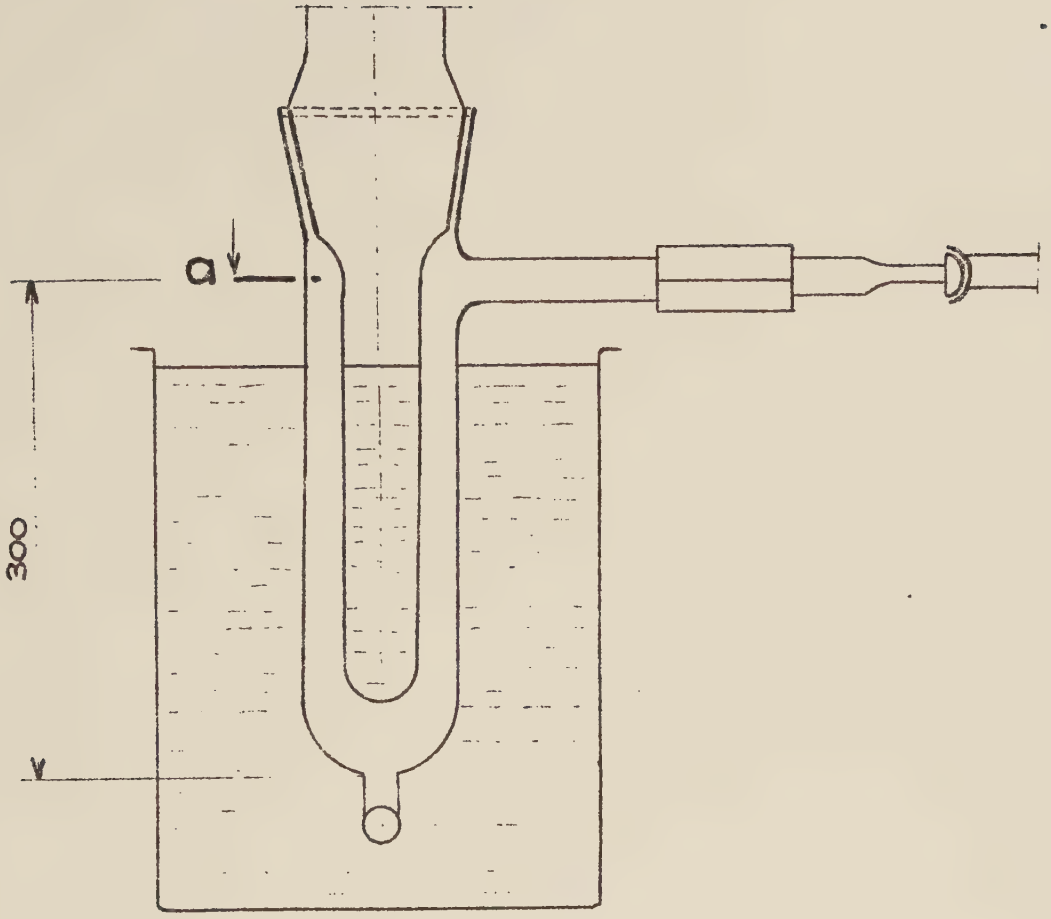
G.C. PIMENTEL et K.S. PITZER ont étudié le spectre ultra-violet de solution de décaborane dans le cyclohexane. Ils trouvaient que le coefficient d'extinction molaire variait de 0,1 pour 3600 Å à 3200 pour 2720 Å (55).

VII - Préparation du décaborane à l'aide d'une effluve électrique

La méthode de préparation du décaborane exposée au début de ce chapitre était un moyen sûr et d'une mise en route rapide pour obtenir des quantités appréciables de décaborane. Néanmoins, nous avons cherché une méthode plus élégante qui permettrait de traiter, d'une manière continue, un courant de diborane pour arriver en fin de compte au décaborane. Dans ce but, nous avons pensé faire agir l'effluve électrique sur le diborane. On utiliserait ainsi, l'énergie électrique au lieu de l'énergie thermique pour réaliser la transformation.

L'appareil utilisé, représenté ci-après (fig. 11) est semblable à un ozoniseur de Berthelot . Il est rempli de diborane sous une pression initiale de 150 à 200 mm de mercure et soumis, à l'aide d'un transformateur, à une tension de 10.000 volts. Divers essais ont été effectués en faisant varier d'une part la température du bain d'acide sulfurique de - 5°C à + 35°C, d'autre part, la durée de l'expérience de 30 minutes à 9 heures. En fin d'opération, on récupère à l'aide d'une lame de rasoir les minces dépôts transparents qui se sont formés sur les parois internes de l'appareil. Ces produits, légèrement chauffés sous vide, dans un petit tube, permettent d'obtenir par sublimation des cristaux de décaborane.

Dans les conditions expérimentales, indiquées ci-dessus, nous n'avons obtenu qu'un rendement de 5 % en décaborane par rapport au diborane transformé. La durée de l'expérience,pour obtenir un tel rendement, semblait être de 2 heures ; il faudrait donc le même temps pour obtenir un rendement identique à la méthode utilisée précédemment, avec l'inconvénient d'avoir à éliminer toutes les deux heures l'hydrogène formé et à le remplacer par du diborane.



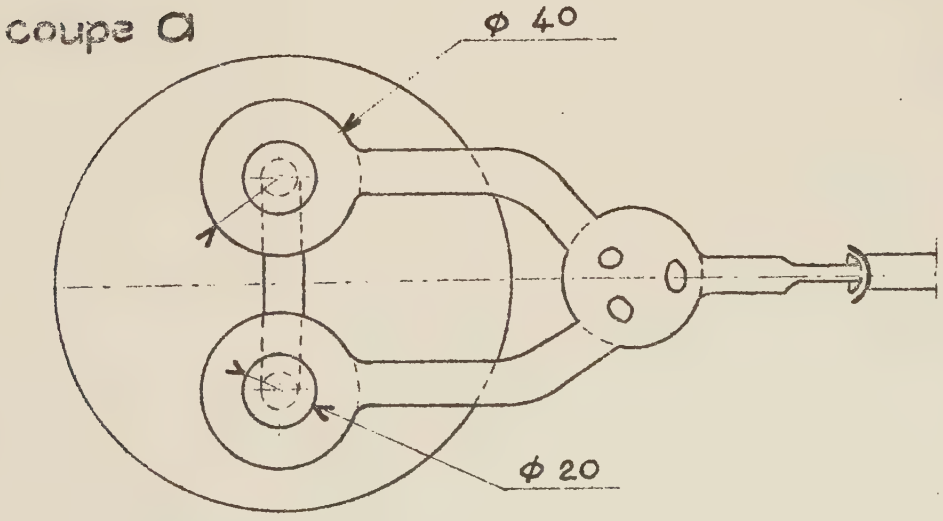


Fig. 11

CHAPITRE III

DERIVES HYDROCARBONES.

A l'heure actuelle, on ne connait que relativement peu de composés d'addition ou de substitution du décaborane, composés qui sont les suivants :

- dérivés halogénés : $B_{10}H_{12}Br_2$ (22) ; $B_{10}H_{12}I_2$ (56) ; $B_{10}H_{13}I$ (56), étudiés par SCHAEFER.
- dérivés ammoniés : $B_{10}H_{14}(NH_3)_6$ (15).
- dérivés aminés : $(Me_2NH)_n$- $B_{10}H_{14}$ où n = 1, n = 2, n = 3. Cette série ayant été étudiée par FITCH et LAUGENBAYER (57).
- dérivé cyané : $B_{10}H_{12}(MeCN)_2$, préparé par SCHAEFFER (58) et dont la structure a été déterminée par LIPSCOMB (59).
- Enfin des dérivés pour lesquels un radical organique est substitué à l'un des atomes d'hydrogène. Ces corps ont été préparés en passant par l'intermédiaire de $B_{10}H_{13}MgX$ où X est, soit du brome, soit de l'iode (60) ; ce dernier corps, par réaction avec un fluorure d'alcoyle conduit à un décaborane alcoylé $B_{10}H_{13}R$ où R est un radical butyle, amyle, hexyle, cyclohexyle, heptyle et octyle.

En vue d'obtenir de nouveaux dérivés du décaborane, suivant une nouvelle méthode, nous avons pensé faire agir le décaborane sur les halogènures d'alcoyle en présence de chlorure d'aluminium. Espérant avoir des réactions du genre Friedel et Crafts et un dérivé alcoylé, la réaction pourrait s'écrire :

$$B_{10}H_{14} + R\,Cl \rightarrow B_{10}H_{13}R + HCl$$

Nous rappelons que l'aptitude réactionnelle des halogènures d'alcoyles RX va en croissant du fluorure à l'iodure et va en diminuant à mesure que la chaîne hydrocarbonée s'allonge et tend vers une limite de 8 atomes de carbone.

Les halogènures que nous avons utilisés sont les suivants : idodure d'éthyle : C_2H_5I, bromure d'éthyle : C_2H_5Br, bromure de n-propyle: C_3H_7Br, bromure de n-butyle : C_4H_9Br , chlorure de vinyle : $CH_2=CH-Cl$, chlorure de propargyle : $HC\equiv C-CH_2Cl$ (cf. tableau N° 2).

TABLEAU N° 2

Radicaux alcoylés	halogènures	F	Eb	P.M
C_2H_5	I	- 111 °C	72,3°C	156
C_2H_5	Br	- 119	38,4	109
n C_3H_7	Br	- 110	71	123
n C_4H_9	Br	- 112	100	137
$CH_2=CH$	Cl	- 159	- 14	62,5
$HC\equiv C-CH_2$	Cl		57	74,5

I - Action de l'iodure d'éthyle

Le décaborane se dissout facilement dans l'iodure d'éthyle, à température ambiante, pour donner une solution incolore. Si l'iodure d'éthyle n'est pas suffisamment désséché au préalable sur du calcium ou sur du sodium, le décaborane s'hydrolyse partiellement, il y a formation d'un trouble gélatineux.

De telles solutions incolores chauffées à 80-90°C, à la pression atmosphérique, durant 1 heure, fournissent, après distillation du solvant (Eb = 72,3°C), un liquide jaunâtre et des cristaux de décaborane plus ou moins colorés. Si, au contraire, on poursuit le chauffage on remarque, par suite de la décomposition de ce liquide jaunâtre, la formation de vapeurs lourdes, blanches à 140-150°C et de vapeurs violettes d'iode à 180-200°C.

Nous n'avons pas pu savoir si dans ces conditions, il s'est formé un dérivé iodé ou alcoylé du décaborane, car ce liquide jaunâtre ne se forme qu'en très petites quantités.

Dans une autre série d'essais, nous avons ajouté du chlorure d'aluminium à des solutions de 1 g environ de décaborane dans 8 à 10 g d'iodure d'éthyle. Le liquide se colore en rouge, sitôt après l'addition de chlorure d'aluminium, puis passe au brun en même temps qu'ils se dégagent des vapeurs d'acide iodhydrique, fumant à l'air. On chauffe vers 50°C pendant une heure, puis on élimine le solvant. Il reste au fond du ballon réactionnel, un liquide huileux brun très épais.

Si on chauffe sous vide ce liquide, on obtient, d'une part du décaborane qui n'a pas réagi, d'autre part, une faible quantité d'un liquide incolore dont la température d'ébullition sous le vide d'une pompe à palettes est voisine de 100-105°C et enfin un résidu solide alvéolé, brun roux.

Les résultats de ces expériences nous prouvaient l'existence d'un liquide incolore ; en vue d'obtenir de meilleurs rendements, nous avons eu l'idée d'utiliser le bromure d'éthyle plus léger que l'iodure.

II - Action du bromure d'éthyle

Nous avons supposé la formation, au cours de la réaction du bromure d'éthyle avec le décaborane, de dérivés chloro-aluminiques comme dans le cas d'une simple réaction de Friedel et Crafts. Ces dérivés sont alors dissous dans de l'acide chlorhydrique et la masse réactionnelle est reprise par un solvant organique pour en extraire les dérivés substitués.

Donc, de façon à ne pas avoir à extraire par chauffage sous vide, le produit substitué, ce qui conduit à la formation de résidu solide, en quantités importantes, et par suite à une baisse de rendement, nous avons mis au point, après divers essais, le mode opératoire suivant qui se divise en trois stades :

A - Réaction proprement dite ;
B - Séparation du dérivé de la masse réactionnelle ;
C - Purification par distillation.

A - Réaction proprement dite - On utilise pour effectuer cette réaction un ballon de Claisen de 50 cm^3, suivi d'un ballon de Wurtz de 100 cm^3, relié à un barboteur à eau.

Les réactifs préalablement purifiés et séchés sont ajoutés dans l'ordre : décaborane, bromure d'éthyle, chlorure d'aluminium. Les quantités réactionnelles ont varié dans les limites suivantes :

Décaborane : 0,5 g à 3 g
Bromure d'éthyle : 4 g à 19 g
Chlorure d'aluminium : 0,3 g à 1 g.

Les réactions ont lieu à température ambiante et leur durée varie de 2 à 4 heures.

Après l'addition des réactifs, on agite légèrement et la réaction s'amorce.

Un important dégagement se produit, il diminue d'intensité avec le temps. Ce gaz passe à travers le ballon de Wurtz refroidi par une circulation d'eau et est ensuite absorbé dans le barboteur, ce qui permet de doser au besoin l'hydracide libéré. La masse réactionnelle, fluide au début, s'épaissit, change de couleur et mousse. On ne constate aucun dégagement de chaleur au cours de la réaction qu'on termine en chauffant le ballon réactionnel à 80-100°C pour éliminer le bromure d'éthyle qui n'a pas réagi.

Le liquide résiduel, de couleur gris-vert est moussant, visqueux à température ambiante et répand une odeur désagréable qui n'a pas de rapport avec celle du décaborane.

B - Extraction - Nous avons fait des essais en reprenant la masse réactionnelle par un mélange d'éther de pétrole et d'acide chlorhydrique. Malheureusement, la dissolution,aussi bien des composés chloro-aluminiques que des dérivés boro-organiques est lente et difficile ; de peur d'hydrolyser le dérivé du décaborane, nous avons préféré en définitive agir de la manière suivante :

On ajoute de l'acétone à la masse réactionnelle, il y a dissolution totale et coloration en brun-rouge de la liqueur résultante. La solution acétonique est alors versée dans une ampoule à décanter de 250 cm^3. On ajoute 20 à 40 cm^3 d'acide chlorhydrique fumant et 50 à 100 cm^3 d'éther de pétrole. L'acide chlorhydrique est refroidi au préalable car le mélange de ce liquide se fait avec dégagement de chaleur. On agite et on sépare rapidement la couche inférieure acide et blanchâtre de la couche supérieure boro-organique brune. On traite à nouveau la couche organique par de l'acide chlorhydrique dilué. En définitive, la solution éthérée, légèrement trouble est déshydratée par du carbonate de calcium anhydre et titrée sur un Buchner. Le solvant est alors éliminé par évaporation et il reste un liquide épais orangé foncé.

C - Purification par distillation -On distille une première fois sous le vide d'une pompe à palettes ; on sépare ainsi une fraction liquide légèrement colorée en jaune d'un résidu goudronneux roux.

Le nouveau liquide est fractionné à son tour dans un petit appareil à distiller dont la capacité est de 5 cm^3 environ. On ajoute de la pierre ponce au produit à distiller de manière à éviter les soubresauts. On chauffe à l'aide d'un microbrûleur.

Sous un vide de 0,2 mm de mercure, nous avons obtenu :

- une première fraction A : incolore, importante
- une deuxième fraction B : légèrement colorée.

La fraction A, constituée par un dérivé éthylé du décaborane (voir-ci-dessous) est obtenue avec un rendement voisin de 50 % par rapport au décaborane engagé dans la réaction ; par exemple, à partir de 3 g de décaborane, on obtient 2,55 g de ce dérivé. En tenant compte des pertes inévitables lors des diverses manipulations successives, nous obtiendrions un meilleur rendement en opérant sur des masses plus importantes.

Le dérivé éthylé, préparé par cette méthode, est liquide à température ordinaire, incolore, légèrement visqueux et doué d'une odeur caractéristique.

Il est soluble dans l'éther de pétrole, l'éther sulfurique, le benzène, l'acétone.

Ses principales constantes physiques sont les suivantes :

$Eb_{0,2}$ = 97-100°C ; d_4^{25} = 0,899 ; n_D^{25} = 1,5500

Son analyse quantitative (cf. infra) donne les résultats suivants :

Calc. % :	B	52,4	C	35	H 12,6
Tr.		50,4		37,38	12,38

On trouve, par cryoscopie dans le benzène, que le poids moléculaire de ce dérivé est compris entre 200 et 210 g, ce qui permet de lui donner pour formule : $B_{10}H_{11}(C_2H_5)_3$.

En vue d'une détermination de structure, nous avons fait réagir à température ambiante ce dérivé triéthylé du décaborane avec la triéthylamine. Nous avons obtenu un produit liquide, visqueux, jaune, soluble dans l'éther, l'acétone, peu soluble dans l'éther de pétrole, instable à l'air ambiant. Sa température d'ébullition sous 11 mm de mercure est de 100-110°C. Des microanalyses ont donné les résultats suivants :

Calc. % : N 6, 85 ; Tr. 6,9.

Ceci permet de proposer pour formule :

$$B_{10}H_{11}(C_2H_5)_3\left[(C_2H_5)_3N\right]_2$$

Nous reparlerons de ce composé du point de vue structure infra-rouge (cf. p. 59).

III - Action du bromure de n-propyle

Ayant obtenu un dérivé éthylé du décaborane, nous avons pensé obtenir un dérivé propylé en suivant la même méthode. Le décaborane se dissout totalement dans le bromure de n-propyle, à température ambiante, mais sans donner de réaction directe. Il suffit d'ajouter à la solution du chlorure d'aluminium pour constater un dégagement gazeux assez violent.

Le principe de l'opération est le même que dans le paragraphe précédent.

A - Réaction proprement dite - L'appareillage est identique à celui décrit précédemment, les quantités réactionnelles varient de 0,3 à 3,5 g de décaborane, de 3 à 14 g de bromure de n-propyle et de 0,5 à 1 g de chlorure d'aluminium. La réaction se fait à température ordinaire et dure de 2 à 5 heures.

Une fois les réactifs introduits dans le ballon réactionnel il se produit un dégagement gazeux dont l'intensité diminue avec le temps beaucoup plus rapidement que dans le cas du dérivé éthylé. La mousse qui surmontait initialement la phase liquide disparaît peu à peu au bout d'une heure.

En fin de réaction, on obtient un liquide huileux, brun-ocre. On élimine par ébullition l'excès de bromure de n-propyle (Eb = 72,8°C).

B - Extraction - On dissout le résidu dans de l'acétone et on ajoute à cette solution de l'acide chlorhydrique refroidi et de l'éther de pétrole. La couche inférieure aqueuse, jaune, comporte des précipitations blanchâtres, solubles dans l'eau. La couche supérieure éthérée, rouge, est légèrement trouble.

Après séparation, la couche organique est traitée par du carbonate de calcium anhydre, elle est alors limpide. On élimine le solvant et on procède à la purification.

C - Purification - Le fractionnement sous vide est beaucoup plus délicat que dans le cas du dérivé éthylé. On obtient, en définitive, après trois séries de fractionnement :

- une fraction incolore A
- une fraction légèrement colorée en jaune B
- une fraction très teintée orangé-foncé C
- un résidu solide noir.

Les fractions les plus importantes sont celles désignées par A et B.

A partir de 3 g de décaborane, on est arrivé à obtenir 1,1 g de la fraction A ; soit un rendement de 28 %.

Le dérivé propylé qui constitue la fraction A est un liquide à température ordinaire, incolore, visqueux et doué d'une odeur caractéristique.

Il est soluble dans l'éther de pétrole, l'éther sulfurique, l'acétone et le benzène.

Chauffé à l'air, il explose et est instable à l'humidité.

Ses principales constantes physiques sont les suivantes :

$Eb_{0,2} = 70\text{-}75°C$; $n_D^{25} = 1,5462$.

Son analyse quantitative (cf. infra) donne les résultats suivants :

Calc. % :	B 65,7	C 22	H 12,2
Tr.	61,7	23,2	12,2

D'après son poids moléculaire (160) obtenu par cryoscopie dans le benzène, il aurait pour formule :

$$B_{10}H_{13}C_3H_7.$$

IV - Structure

a) Nous avons déterminé, au moyen d'un spectrographe PERKIN-ELMER, dans le domaine 700-3000 cm^{-1}, les spectres infrarouge des dérivé triéthylé et monopropylé du décaborane pour les comparer à celui du décaborane (fig. 12) ; il n'existe sur ce sujet que peu d'indications dans la littérature (54) (61). Les échantillons étaient à l'état pur dans une cellule de 0,025 mm d'épaisseur.

L'examen de ces spectres montre que la forte bande de 2560 cm^{-1} qui correspond pour le décaborane aux fréquences de vibration des liaisons terminales B-H n'a changé ni en grandeur, ni en position. Par contre, s'il existe dans le spectre du décaborane deux bandes à 1925 et 1890 cm^{-1} qui correspondent aux liaisons en pont B-H---B, on ne trouve plus qu'une seule bande à 1900 cm^{-1} pour ces dérivés alcoylés. D'autre part, on note un déplacement vers les fréquences décroissantes des bandes de la région 900-1000 cm^{-1}.

Bien entendu, on trouve, de plus, pour les dérivés alcoylés un ensemble de bandes situées vers 2900 cm^{-1} et qui correspondent aux liaisons CH, CH_2, CH_3.

b) D'après des études aux rayons X, la structure du décaborane actuellement admise est celle schématisée p. 58 (45) (62).

On peut classer les atomes de bore en fonction de leurs diverses liaisons de la manière suivante (63) :

N° de l'atome de Bore	Nombre et nature des atomes liés à l'atome de Bore	
9,6	3 B	3 H
10, 8, 7, 5	4 B	2 H
1, 3	5 B	1 H
2, 4	5 B	1 H

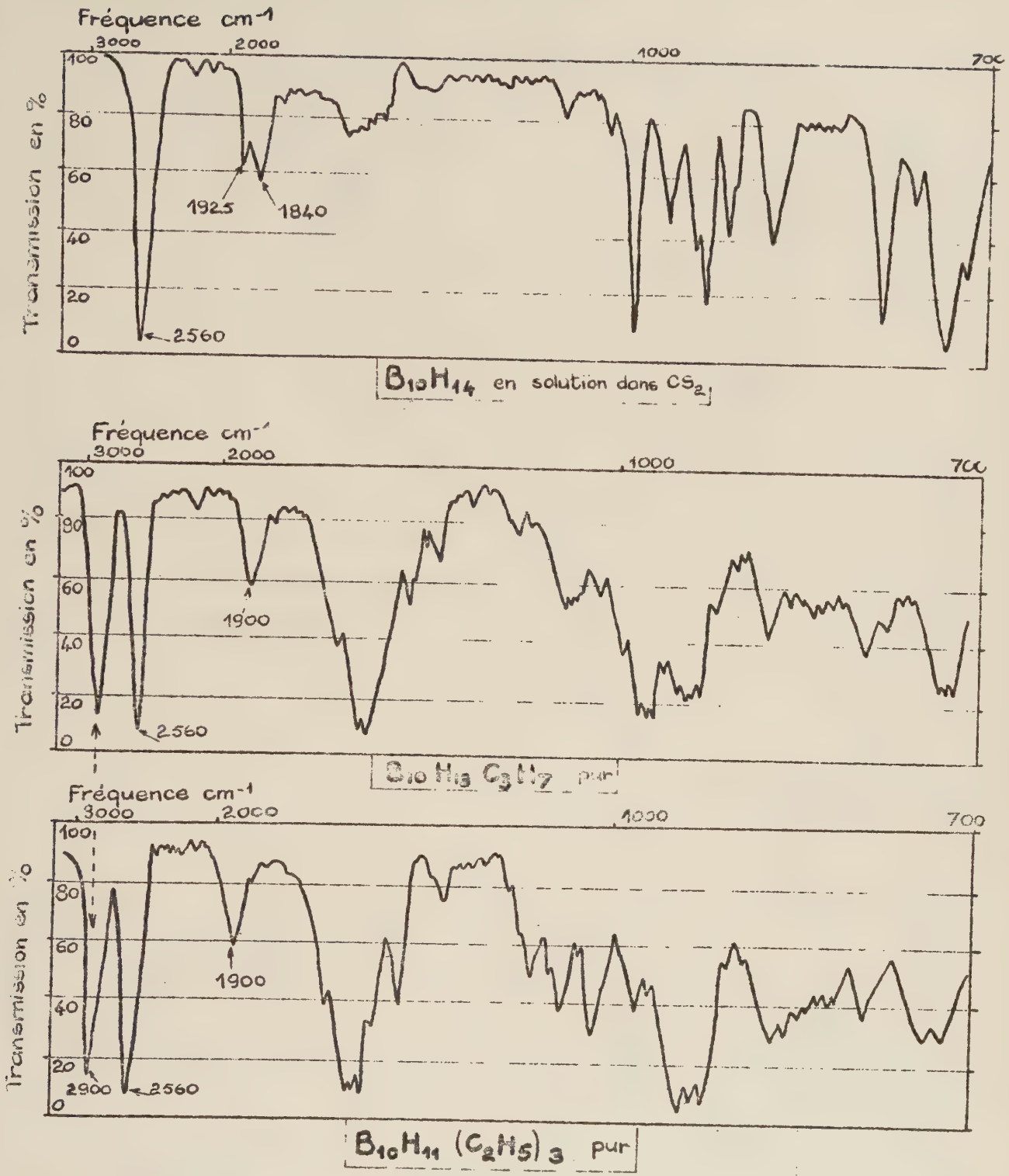


Fig. 12. Spectres Infra-rouges

Décaborane

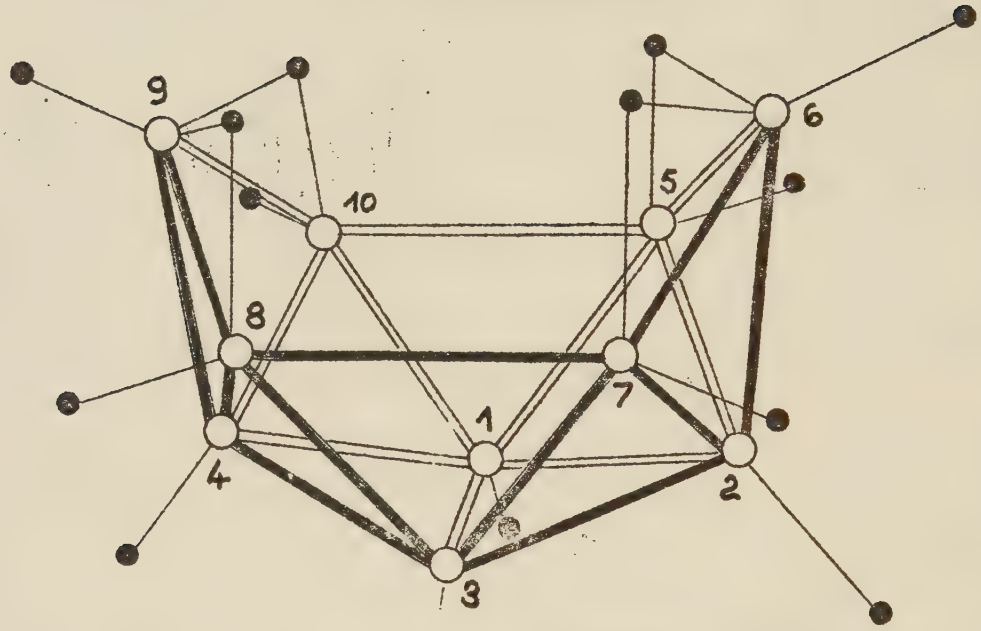


Fig. 13 ○ Bore
● Hydrogène

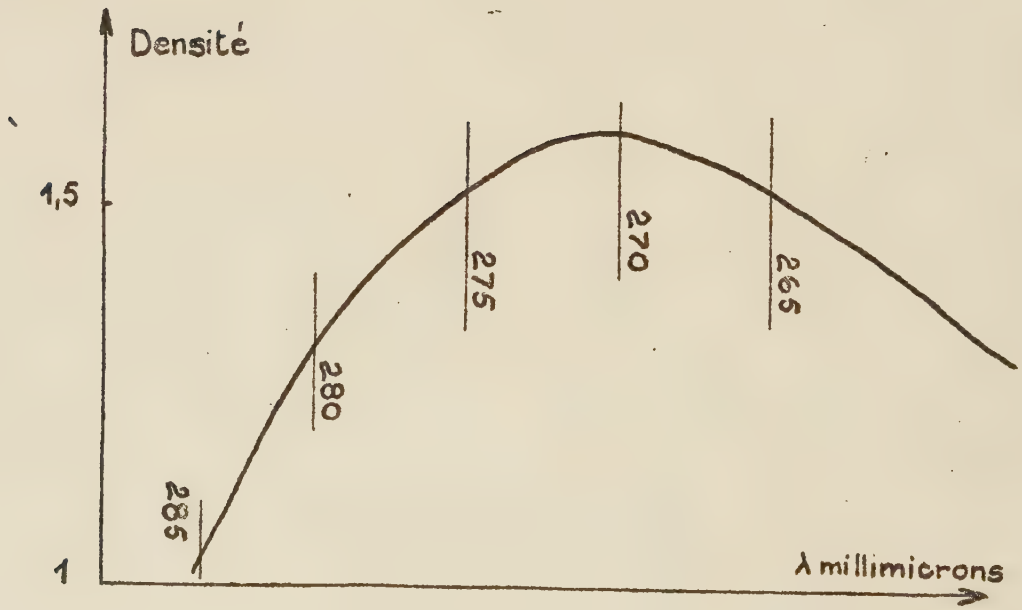


Fig. 10. Spectre U.V. du décaborane en solution dans le chloroforme

Ceci semble montrer que les atomes de bore 9 et 6 sont les plus électropositifs ; ils sont donc susceptibles d'accepter une paire d'électrons fournis par un atome ou un radical donneur. D'autre part, les atomes 2 et 4 se trouvent dans une région de la molécule où la densité électronique est élevée, ce sont donc les atomes les plus chargés électronégativement, ils sont par suite susceptibles de subir une attaque électrophile.

Par suite, d'après l'existence du dérivé :

$$B_{10}H_{11}(C_2H_5)_3\text{-}\boxed{N\,(C_2H_5)_3}\;2$$

et d'après des travaux effectués sur le dérivé cyané du décaborane (59), on peut supposer que, dans le dérivé triéthylé du décaborane, les radicaux éthyle ne sont pas fixés sur les atomes de bore N° 6 et 9. Il est au contraire vraisemblable que les atomes de bore N° 2 et 4 ont fixé chacun un groupe éthylé. Rien ne permet de déterminer la position du troisième radical éthyle car il nous manque certaines données structurales. Nous pouvons supposer cependant qu'il se trouve soit sur l'atome de bore N° 1, soit sur l'atome de bore N° 3.

La structure du dérivé monopropylé est aussi difficile à étudier ; il est probable que, comme dans le cas du troisième radical éthyle du dérivé triéthylé, le groupe propyle est fixé en 1 ou en 3.

c) Réfraction moléculaire - La réfraction moléculaire d'une molécule est très approximativement égale à la somme des réfractions atomiques de ces composants. Malheureusement, on ne connait pas de façon certaine les réfractions atomiques correspondant au bore. Cependant, admettant, d'après Monsieur le Professeur TROCHIMOWSKI (64), la valeur de 47,493 pour le radical décaboryle ($B_{10}H_{13}$), nous avons effectué dans le cas du dérivé triéthylé les calculs suivants, ceci à titre indicatif :

Calcul théorique -

En prenant les valeurs des incréments du carbone et de l'hydrogène, donnés par ROTH et EISENLOHR, on peut calculer la réfraction due aux radicaux éthyle :

C_6 = 6 x 2,418 = 14,508

H_{15} = 15 x 1,100 = 16,500

d'où :

$(C_2H_5)_3$ = 31,008

En admettant pour le radical $B_{10}H_{13}$ la valeur : 47,493 et en supposant que l'on puisse retrancher à cette donnée la valeur correspondante à deux hydrogènes soit : 2 x 1,100 pour obtenir la réfraction due au radical $B_{10}H_{11}$, on aurait en définitive :

$B_{10}H_{11}$ = 47,493 - (2 x 1,100) = 45,293

$(C_2H_5)_3$ = 31,008

R.M.Calc. 71,301

Calcul pratique -

D'après la formule :

$$R.M. = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{1}{d} \times M$$

et avec les résultats expérimentaux :

n = 1,55 ; d = 0,89 ; M = 206

on trouve :

R.M. Tr. 72,8

Ces chiffres semblent donc indiquer que l'on est en présence du dérivé triéthylé.

V - Action du bromure de n-butyle

Le décaborane s'est dissous dans le bromure de n-butyle mais la réaction en présence de chlorure d'aluminium est assez faible, mais si on essaie d'accélérer la réaction par un léger chauffage.

A - Réaction proprement dite - L'appareillage et le mode opératoire sont identiques à ceux utilisés dans le cas du bromure d'éthyle. Nous avons fait varier les quantités réactionnelles de 0,4 à 1,2 g de décaborane, de 5 à 10 g de bromure de butyle et de 0,5 à 0,8 g de chlorure d'aluminium. La durée des expériences étaient comprises entre 2 et 4 heures. La température à laquelle s'effectuait la réaction était soit de 20°C, soit de 45°C. Malgré un début brutal, la réaction est nettement moins vive qu'avec le bromure d'éthyle ou de propyle. Le liquide réactionnel ne mousse pas. En définitive, on obtient un liquide fluide, rouge. On élimine le bromure de n-butyle par distillation.

B - Extraction - On reprend la masse réactionnelle par de l'acétone, de l'éther de pétrole et de l'acide chlorhydrique refroidi à 0°C. On sépare par décantation, d'un côté une solution aqueuse orangé foncé, de l'autre une solution organique rouge presque noire. Cette dernière est déshydratée au carbonate de calcium anhydre puis chauffée au bain-marie pour éliminer les solvants.

C - Purification - Le résidu est alors traité sous vide à 90°C, on récupère ainsi plus de la moitié du décaborane mis en réaction. On obtient également un solide rougeâtre gommeux qui tapisse le fond du ballon à distiller et quelques gouttelettes liquides.

Nous n'avons pas pu préparer suffisamment de ce produit pour l'analyser. De toute manière, on peut dire que cette méthode ne permet pas d'obtenir un dérivé butylé du décaborane avec des rendements acceptables.

VI - Action du chlorure de vinyle

Nous n'avons pu appliquer les méthodes précédentes au chlorure de vinyle car celui-ci bout à -13,9°C. C'est pourquoi, espérant obtenir un dérivé vinylé du décaborane, nous avons fait réagir d'une part le décaborane avec le chlorure de vinyle liquide à - 78°C et d'autre part, une solution de décaborane dans l'éther éthylique avec le chlorure de vinyle gazeux en présence de chlorure d'aluminium.

Malheureusement, il semble qu'il ne se forme pas de dérivé vinylé du décaborane bien défini, nous avons toujours obtenu des précipités assez difficilement séparables par dissolution fractionnée dans les solvants tels que l'éther de pétrole, l'éther sulfurique, la pyridine.

Nous pouvons donc résumer que dans le cas du chlorure de vinyle, seule une étude systématique effectuée avec des quantités de décaborane trop importantes du point de vue laboratoire, pourrait aboutir à un résultat et peut-être à la découverte d'un dérivé vinylé.

VII - Action du chlorure de propargyle

Nous avons préparé le chlorure de propargyle par action du chlorure de thionyle sur l'alcool propargylique au sein de la pyridine : (65)

$$R - OH + SOCl_2 \rightarrow RCl + SO_2 + HCl$$

L'addition du décaborane à du chlorure de propargyle se produit avec dégagement d'hydrogène. Si on ajoute alors du chlorure d'aluminium, il se forme une masse noirâtre. Après traitement de cette masse suivant le processus exposé au cours des paragraphes précédents, on obtient :

- d'une part, un produit noir, solide dont la couleur passe au roux avec le temps ;
- d'autre part, une solution organique qui, après évaporation du solvant laisse apparaître du décaborane n'ayant pas réagi et un résidu gommeux verdâtre.

CONCLUSION

La réaction du décaborane sur un halogènure d'alcoyle, en présence de chlorure d'aluminium paraît donc s'effectuer plus facilement avec les halogènures saturés et à faible teneur en carbone, toutefois, il est important de remarquer que nous avons utilisé, non pas les bromures, mais les chlorures de propargyle et de vinyle.

CHAPITRE IV

ANALYSE DES COMPOSES DU BORE-CARBONE-HYDROGENE

L'analyse des composés comportant à la fois du carbone, du bore et de l'hydrogène, n'est pas simple. A l'heure actuelle, il n'existe aucune méthode permettant de doser ces trois éléments à partir d'une même prise d'essai. Ceci provient surtout du fait que la liaison bore-carbone étant très difficile à scinder, il se forme, en cours d'analyse, du carbure de bore, ce qui fausse les dosages.

Une méthode assez souvent employée consiste à obtenir à l'aide des techniques habituelles de la microanalyse, des teneurs en carbone et en hydrogène, puis par différence à calculer la teneur en bore. Malheureusement, de tels résultats sont très peu précis, puisque le pourcentage du carbone n'est pas toujours rigoureusement connu. En effet, la combustion est en général incomplète et il se forme plus ou moins du carbure de bore, très difficile à brûler (66), (67). Pour pallier à cet inconvénient, divers moyens ont été proposés. En particulier, on peut effectuer la combustion en présence d'oxydants tels que le chromate de plomb ou le chlorate de potassium, que l'on ajoute à la prise d'essai (68). Il semble pourtant qu'en augmentant simplement la température du four de combustion on arrive à améliorer la précision des résultats relatifs à la teneur en carbone (69). La température que l'on doit atteindre est dans ce cas de 1000-1100°C.

Récemment, une méthode a été mise au point en vue d'effectuer dans l'oxygène une combustion quantitative d'une prise d'essai de l'ordre de 0,3 g. On opère dans une bombe en Inconel à température et pression élevées : 500°C, 20 atmosphères ; on dose ensuite les trois éléments dans les produits de combustion. Cependant, l'opération semble très délicate et, à cause de pertes inévitables, les résultats sont légèrement inférieurs aux valeurs théoriques. (70)

Pournotre part, nous avons été amenés à doser séparément le carbone et l'hydrogène d'un côté, le bore de l'autre.

Pour le carbone et l'hydrogène, le Service de Microanalyse du C.N.R.S. (Section de LYON) et nous-même, avons opérés suivant les techniques de la microanalyse habituelles avec la précaution supplémentaire de porter le tube de combustion en quartz à une température de 1100°C. Ces microanalyses ont été effectuées aussi par le Service Central de Microanalyse du C.N.R.S. (PARIS).

Pour le bore, nous avons utilisé parallèlement deux méthodes : premièrement, la méthode de CARIUS qui permet de transformer quantitativement le bore en acide borique, deuxièmement, un dosage par transparence aux neutrons.

Nous nous permettons de remercier ici Monsieur LEVY, Directeur du Service Central de Microanalyse du CNRS, qui a bien voulu se charger de doser également le bore suivant une méthode délicate portant sur des prises d'essai de l'ordre du décimilligramme.

I - Application de la méthode de CARIUS

Le principe de la méthode de CARIUS (71), bien connu des organiciens, repose sur l'action oxydante de l'acide nitrique concentré, en tube scellé, à des températures variant de 200 à 300°C. Dans notre cas, une fois cette attaque réalisée, on peut doser par un titrage potentiométrique l'acide borique contenu dans le mélange acide nitrique-acide borique.

Après quelques tâtonnements, nous avons mis au point les conditions expérimentales suivantes : température du four : 150-220°C ; temps de chauffage : 9 à 10 heures ; quantité d'acide nitrique (densité 1,49) 0,8 à 1 cm^3. Nos essais portèrent sur les échantillons contenant 2 à 3 cg de bore.

Mode opératoire - Un tube de verre de longueur 25 cm, d'épaisseur 2 mm, fermé à une extrémité est séché par chauffage sous vide. On introduit ensuite, la quantité d'acide nitrique voulu à l'aide d'un entonnoir capillaire suffisamment long, et on ajoute un petit tube de verre mince, long de 3 à 4 cm contenant l'échantillon à analyser, (ceci pour éviter un début d'attaque avant la fermeture du tube). Le tube est scellé, mis dans une gaine métallique et placé dans un four électrique vertical. Le four est porté assez rapidement de la température ambiante à 150°C, puis plus lentement jusqu'à sa température de régime soit 220°C environ. Nous avons constaté qu'il valait mieux ne pas chauffer le four avant d'y introduire le tube scellé car dans ce cas, le risque d'explosion du tube est plus grand. Nous pensons que la réaction doit être alors plus rapide donc plus brutale.

Une fois l'opération terminée, on laisse le tube se refroidir dans le four ; pour plus de sûreté, avant d'en couper l'extrémité pointue à l'aide d'une meule diamantée, on refroidit le tube sorti de sa gaine, en dessous de - 40°C. Avec précaution, on récupère le contenu à l'aide de 250 cm^3 d'eau distillée. Le

mélange des acides nitrique et borique est dosé avec une solution de soude décinormale. On suit les variations du pH de la solution en fonction des volumes de soude ajoutés. La première phase du dosage correspond à la neutralisation de l'acide nitrique présent. Cette neutralisation étant terminée, on ajoute à la solution du mannitol pour doser de manière classique l'acide borique restant. Nous avons opéré sur des prises d'essai telles que la quantité de soude décinormale nécessaire à la neutralisation d'acide borique soit de l'ordre de 5 à 10 cm^3.

Pratiquement, le point de neutralisation de l'acide nitrique est facile à déterminer. Par contre, pour déterminer celui de l'acide borique, on peut tracer avec intérêt les courbes suivantes en portant en ordonnées le rapport des variations de volumes de soude et des variations correspondantes du pH, et en abscisses, les volumes de soude (cf. fig. 14).

A titre indicatif, cette méthode permet de doser le bore du décaborane avec une erreur inférieure à 1 %.

Les résultats obtenus grâce à cette méthode d'analyse lors du dosage des dérivés contenant à la fois du bore, du carbone et de l'hydrogène, sont consignés dans un tableau (cf. infra).

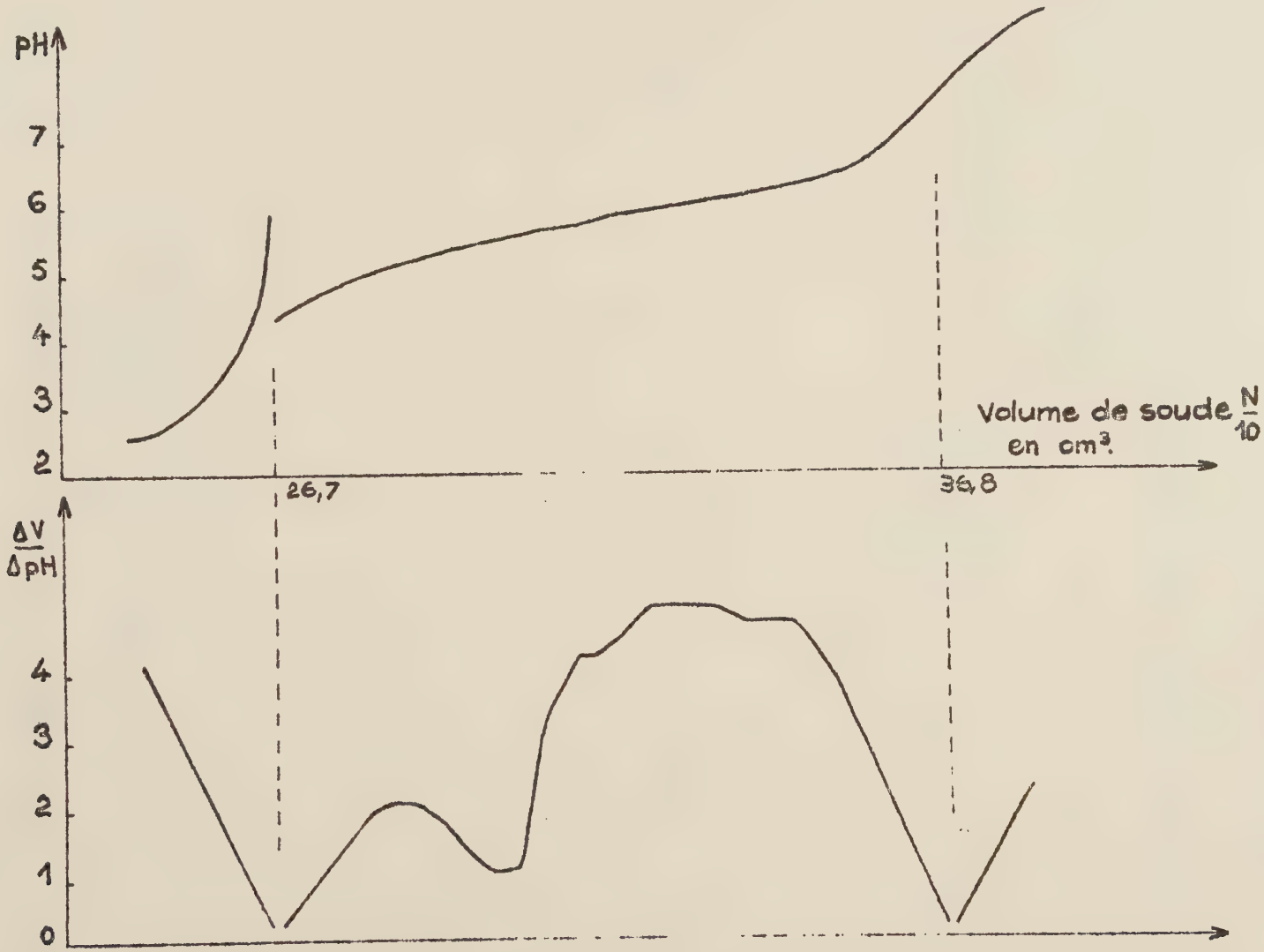


Fig. 14 . Neutralisation par la soude, du mélange acide borique - acide nitrique

II - Dosage du bore par transparence aux neutrons lents

Le bore absorbe très fortement les neutrons lents suivant la réaction :

$$^{10}_{5}B + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{7}_{3}Li + ^{4}_{2}He$$

avec une section efficace de 800 barns* pour le mélange naturel $^{10}B - ^{11}B$.

Il est donc possible de doser le bore (72) quel que soit son état chimique dans un mélange d'éléments qui n'absorbent pas aussi fortement les neutrons. La substance à doser est interposée entre une source de neutrons thermiques et un détecteur qui permet de comparer les intensités du faisceau de neutrons avant et après interposition de l'échantillon contenant le bore. Expérimentalement on détermine la relation entre la concentration en bore et l'intensité du flux transmis en utilisant pour écran des quantités connues de décaborane et pour source de neutrons un mélange radium-beryllium d'une activité de 250 millicuries.

$$^{9}_{4}Be + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{12}_{6}C + ^{1}_{0}n$$

Le ralentissement des neutrons est effectué à l'aide de paraffine. Le détecteur est une pastille d'Indium naturelle qui, par une réaction (n, γ) donne principalement de l'Indium 116 de période 54,2 minutes.

$$^{115}In(n,\gamma)\ ^{116}In$$

Expérimentalement, nous avons utilisé l'appareil (fig. 15, p. 70) en plexiglass.

* Barn : Unité de section efficace = 10^{-24} cm^2

Dosage aux neutrons

Fig - 15

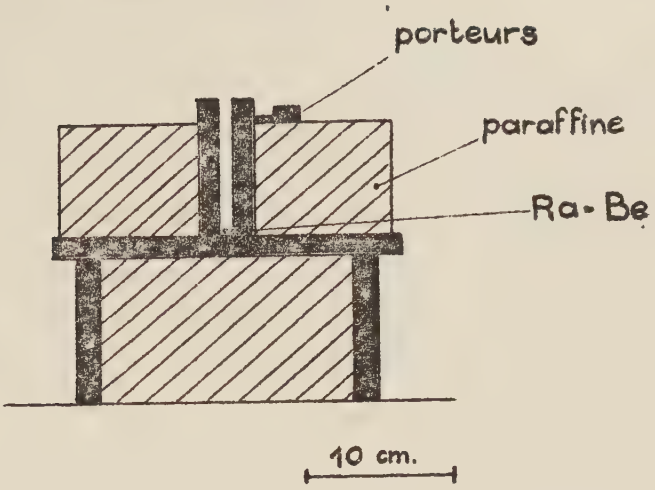
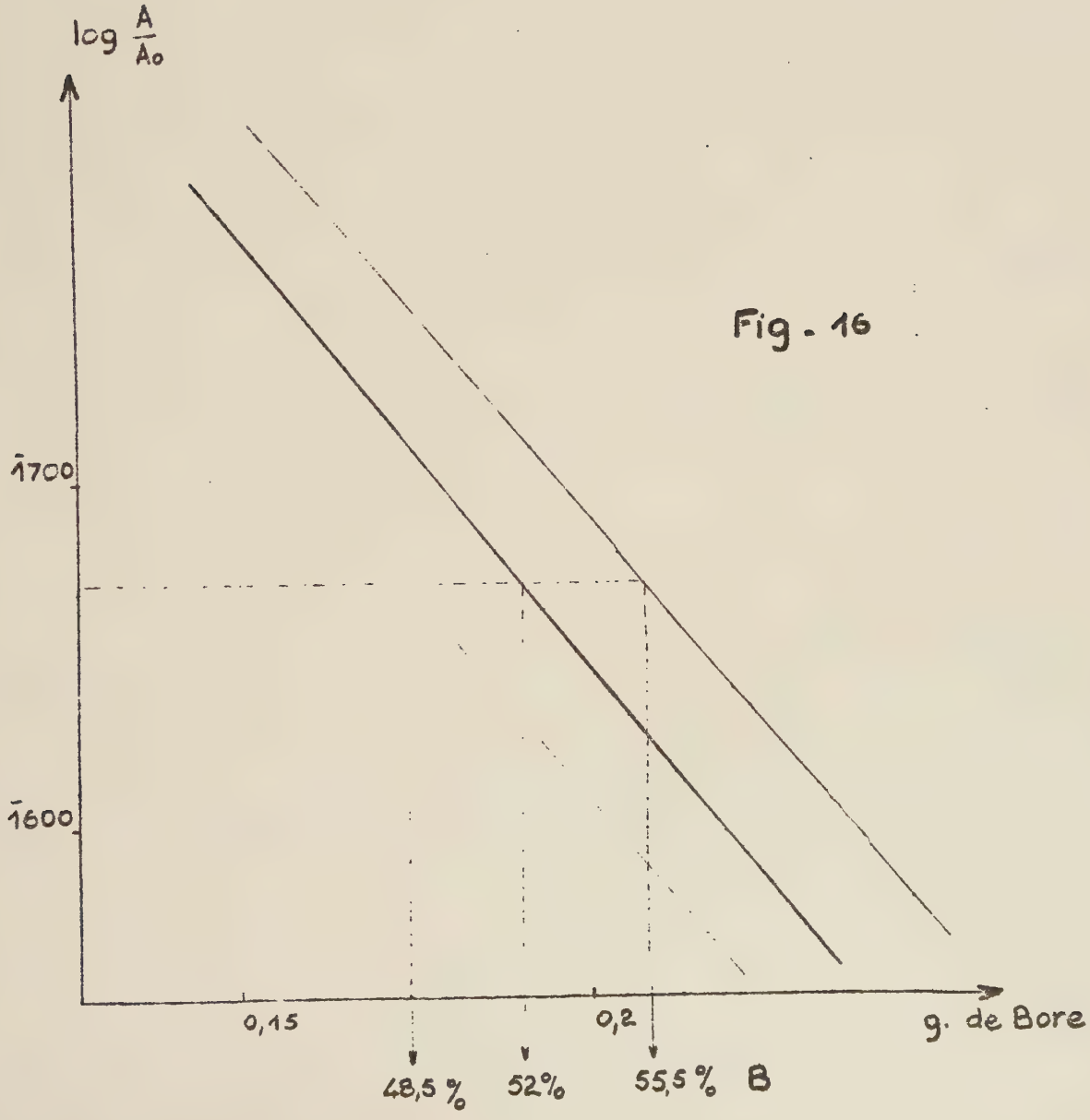


Fig - 16



Un premier porteur de plexiglass (1 cm^2 de section), placé à 10 cm de la source de neutrons est destiné à contenir l'échantillon de bore. Il est surmonté d'un deuxième prteur identique, destiné à contenir le détecteur d'Indium.

La position des deux porteurs dans l'espace est bien déterminée, de manière à éviter toute erreur due à un facteur géométrique.

Le mouvement propre du compteur est déterminé en repérant le nombre d'impulsions pendant un intervalle de temps suffisant.

La manipulation proprement dite comprend trois stades : l'irradiation, le transport du détecteur de la zone d'irradiation jusqu'au compteur, et le comptage.

Il est nécessaire de noter l'heure du début de chaque comptage, pour faire ensuite les corrections dues aux désintégrations précédentes. On s'arrange, d'autre part, pour que les temps correspondant aux différents stades, soient respectivement identiques, d'une manipulation à l'autre.

A la fin du comptage, on lit sur l'échelle le nombre de coups bruts. Pour déduire l'activité vraie de la cible, en désintégrationspar seconde, il faut retrancher de ce nombre de coups bruts d'une part, le nombre de désintégrations dues au mouvement propre pendant le temps de comptage et, d'autre part, le nombre de désintégrations dues aux irradiations précédentes.

On effectue d'abord une irradiation sans interposer d'échantillon de bore, on a ainsi l'activité A_0, puis on interpose des échantillons témoins réalisés avec du décaborane sublimé, et dont on fait varier la teneur en bore ; on a ainsi une série d'activités différentes A. On trace la courbe ci-après, en portant en abscisses les concentrations en bore et en ordonnées le logarithme du rapport $\frac{A}{A_0}$.

Enfin, on mesure l'activité d'un produit inconnu et d'après la courbe, on en déduit la teneur en bore.

Les conditions opératoires ont été les suivantes :

mouvement propre : 50 c.p.m.

temps d'irradiation : 15 minutes

temps de comptage : 15 minutes après 30 secondes de la fin de l'irradiation.

Le temps d'irradiation t a été déterminé de façon à ce que, d'une part la mesure de l'activité ne soit pas trop petite et que, d'autre part, le temps de la manipulation ne soit pas trop important. Le temps de comptage permettait de dénombrer environ 4000 c.p.m.

Les résultats dans le cas du triéthyldécaborane sont réunis dans le tableau suivant.

Cette méthode n'est pas précise, elle est cependant rapide et pratique, le dosage permet au mieux 2 %.

Tableau des résultats du dosage du bore par transparence aux neutrons.

BORE g	A	log. $\frac{A}{A_o}$
0	4023	
0,2200	1584	$\bar{1}$ 58878
	1671	$\bar{1}$ 61200
0,1820	2339	$\bar{1}$ 75805
	1782	$\bar{1}$ 63353
0,1640	1363	$\bar{1}$ 68154
	1482	$\bar{1}$ 55387
0,1220	3238	$\bar{1}$ 85430
	2336	$\bar{1}$ 75749
x	1767	$\bar{1}$ 63626
	2104	$\bar{1}$ 71207

x = cas du triéthyldécaborane

Résultats.

Nous avons rassemblé dans le tableau ci-après les résultats obtenus lors des différentes analyses.

Les signes du tableau ont les significations suivantes:

° : Méthode de microdosage du carbone et de l'hydrogène ; la teneur en bore étant calculée par différence. Analyse effectuée par le Service Central de Microanalyse du C.N.R.S. Division de Lyon.

* Méthode de microdosage du carbone et de l'hydrogène ; la teneur en bore étant calculée par différence. Cette analyse a été réalisée par le Service Central de Microanalyse du CNRS.

\+ Dosage du bore par la méthode de CARIUS

x Microdosage du bore par décimilligravinétrie ; technique employée par le Service Central de Microanalyse du CNRS.

& Dosage du bore par transparence aux neutrons lents.

Sans pouvoir donner d'explication valable, on peut remarquer en examinant ces chiffres que les teneurs en carbone sont obtenues par excès tandis que celles en bore le sont par défaut.

Il semble bon à ce sujet de signaler que récemment des auteurs américains ont publié également des analyses de dérivés du décaborane et qu'ils obtiennent une précision qui n'est pas supérieure à celle que nous obtenons (cf. Note 4).

DERIVE ETHYLE

			Δ					Δ
Calc.	B	52,4		C	35		H 12,6	
Tr.	°B	50,72	- 1,7	C	37,03	+ 2	H 12,25	- 0,35
	°B	50,0	- 2,4	C	37,86	+ 2,8	H 12,22	- 0,38
	*B	50,29	- 2,1	C	37,26	+ 2,2	H 12,45	- 0,15
	*B	50,11	- 2,3	C	37,37	+ 2,3	H 12,52	- 0,08
	xB	49,9	- 2,5					
	+B	50,0	- 2,4					
	&B	52,0	- 0,4					

DERIVE PROPYLE

			Δ					Δ
Calc.	B	65,7		C	22		H 12,2	
Tr.	*B	64,59	- 1,1	C	22,23	+ 1,2	12,18	- 0,02
	*B	64,64	- 1	C	22,34	+ 1,2	H 12,12	- 0,08
	*B	64,35	- 1,3	C	22,24	+ 1,2	H 12,41	+ 0,2
	xB	61,77	- 4					
	+B	62,5	- 2,7					

CHAPITRE V

ACTION DU DECABORANE SUR LA PYRIDINE.

Le bore, d'après sa structure électronique peut accepter une paire d'électrons tandis que l'azote de son côté peut être donneur d'une paire d'électrons.

Quelques constations nous ont amenés à étudier la réaction de la pyridine sur le décaborane et à chercher les composés pouvant exister entre ces deux corps.

D'une part, on connaît divers dérivés, comportant cette liaison B-N :

- composés quinoléine-décaborane décrits par HILL (73)

$$C_9H_7N\text{-}B_{10}H_{14}$$

- composés du décaborane avec la diméthylamine :
  $(Me_2NH)_n B_{10}H_{14}$, avec n = 1, n = 2, n = 3 (57).
- composés ammoniés : $B_{10}H_{14}$- 6 NH_3 (15)

D'autre part, nous avons constaté qu'une couche jaunâtre formée d'hydrures de bore supérieurs disparaît totalement par dissolution dans la pyridine pour donner une liqueur jaune-clair. Nous avons recueilli cette solution et après récupération de la pyridine par distillation, nous avons constaté qu'il restait un corps granuleux de couleur jaune-serin.

Nous avons alors fait réagir dans un tube à essai des cristaux de décaborane avec de la pyridine en excès, nous avons constaté la formation d'un précipité de coloration jaune orangé, insoluble dans l'éther, soluble dans un excès de pyridine et dont la coloration évolue vers le rouge foncé quand la teneur en décaborane du mélange initial augmente.

Nous avons réalisé des mélanges pour lesquels le rapport moléculaire des quantités décaborane/pyridine variait entre 1/40 et 1/20. Ces solutions étaient chauffées puis la pyridine en excès était éliminée par distillation ; après évaporation sous vide vers 50°C, il restait un produit solide orangé. En comparant, à diverses reprises le poids de ce produit à celui du décaborane qui était entré en réaction, on s'est aperçu que trois molécules de pyridine étaient combinées à une molécule de décaborane. On avait un composé dont la formule brute était probablement :

$$B_{10}H_{14}\text{-}(C_5H_5N)_3$$

Effectivement, les résultats de l'analyse ont été les suivants :

Calc. % : N 11,7 (cf. Note 5).
Tr. 10,9

Par la suite, nous avons pu obtenir un autre dérivé du décaborane et de la pyridine. Dans un erlen-meyer qui contient une solution de décaborane dans l'éther anhydre, on ajoute à l'aide d'une burette et en agitant pendant toute l'opération, une solution de pyridine en excès. Dès l'addition des premières gouttes, la

solution contenue dans l'erlenmeyer se teinte en jaune puis très vite, il apparaît un précipité orange. On filtre ; la microanalyse indique que le précipité orangé contient 10 % d'azote :

Calc. % :	N	10
Tr.		10

ce qui permet de proposer la formule : $B_{10}H_{14}(C_5H_5N)_2$

Espérant obtenir un autre dérivé entre le décaborane et la pyridine, nous avons mélangé à basse température : - 78°C, et sous atmosphère d'azote des solutions de décaborane dans l'éther de pétrole et des solutions de pyridine dans le même solvant. Lors de l'addition, on constate qu'il se forme presque instantanément un précipité à peine coloré en jaune ; ce corps se solubilise quand la température remonte vers 0°C, puis on obtient, la température étant redevenue égale à la température ambiante, le précipité orange décrit ci-dessus.

Ce solide homogène de couleur orange s'altère avec le temps. Il est soluble instantanément dans la pyridine et reprécipite par addition d'éther. Il est insoluble dans le tétrachlorure de carbone.

Ce solide, chauffé lentement à l'air libre jusqu'à 130°C, change de couleur et devient jaune. A température plus élevée, ce solide ne fond pas mais semble plutôt se décomposer, ceci en prenant successivement les teintes suivantes : jaune, ocre, roux et enfin noir. Chauffé à 130°C pendant 3 heures, à l'air, ce solide subit une augmentation de poids égale à 22 % et la microanalyse indique alors un pourcentage d'azote égal à 8,8 % ; il semble qu'il y aurait eu une oxydation partielle.

Nous n'avons pu faire d'études nous permettant de déterminer avec précision la structure de ce composé entre la pyridine et le décaborane.

DANGERS

Présentés par la manipulation des BORANES

Il nous semble bon d'insister particulièrement sur les points suivants : toxicité et risques d'explosion.

La très haute toxicité des boranes, déjà signalée par STOCK (8) est attestée par de nombreuses expériences sur l'animal (74) et par des intoxications accidentelles de chimistes travaillant sur ces corps (75).

L'inhalation de petites quantités de boranes provoque, en général, des maux de tête, des éblouissements et des vertiges ainsi qu'une profonde lassitude. Les boranes exercent de plus une action nocive sur le système nerveux central. On peut noter, qu'au point de vue des effets physiologiques, le diborane présente une certaine analogie avec le phosgène, tandis que le pentaborane et le décaborane se rapprochent plutôt de l'acide cyanhydrique. Le décaborane, seul borane solide de la série, manifeste de plus ses effets toxiques par simple contact avec la peau car il traverse aisément l'épiderme.

Les mesures générales de protection visent à la fois les risques d'absorption respiratoire et cutanée. Etant donné qu'il n'existe pas de masque filtrant capable d'arrêter les boranes de façon efficace nous avons constamment travaillé sous la hotte fortement ventilée. La protection de la peau a été réalisée par l'utilisation constante de gants de caoutchouc. Les limites à ne pas dépasser sont données par le tableau ci-dessous :

	Concentration seuil de la perception olfactive :	Concentration max. tolérée par l'homme exposé 8 h. par jour :
B_2H_6	2 - 4 mg/cm^3	0,11 mg/m^3
$B_{10}H_{14}$	0,3 mg/cm^3	0,3 mg/m^3

En plus des effets toxiques, il ne faut pas oublier que les boranes forment avec l'air des mélanges explosifs ; il est donc necessaire de les manipuler avec précaution. Si le diborane n'explose pas spontanément à l'air, il faut se méfier du mélange diborane pentaborane, obtenu par pyrolyse du diborane, mélange qui est autoexplosif. Le décaborane tant qu'on le manipule à des températures inférieures à 120-150°C nous semble stable. Ses dérivés alcoylés n'ont guère plus de stabilité ; légèrement chauffés, ils explosent à l'air.

D'après ceci, il faut, par exemple, pour casser un tube contenant ces corps, ne pas utiliser comme il est d'usage une pointe de verre portée au rouge, mais une petite meule diamantée. Il faut aussi très soigneusement empêcher, grâce à un piège refroidi à l'azote liquide, toute introduction de borane dans une pompe à palettes. De toutes manières, il est nécessaire de porter de façon constante des lunettes protectrices et au besoin un masque en treillis métallique (masque d'escrime).

NOTES

Note 1 - On appelle propergol un produit carburant ou comburant qui, par combustion ou décomposition catalytique, permet de transformer une énergie chimique en énergie cinétique.

Note 2 - Azote R : degré de pureté : 99,998 %

Note 3 - BTE : Chromel CTE : Constantan

Températures de référence :

Composés	T°C	Composés	T°C
* Eau	0	* Toluène	- 95,1
* Mercure	- 38,37	* Sulfure de carbone	-111,3
* Chlorobenzène	- 45,2	* Ether	-116,3
* Chloroforme	- 63,2	° Oxygène	-183,17
* Acétate déthyle	- 83,5		

* : Fusion ; ° liquéfaction.

Note 4 - Travaux de M.J. BIAY, J. WILLIAMS, R.L. WILLIAMS (J.amer.chem.Soc., I, 1960, p. 425).

Résultats d'analyse dans le cas du triéthyldécaborane :

Calc. % :	C	34,9	B :	52,4
Tr.		36,7		46,5

Note 5 - Travaux de L. BURKARDT, N.R. FETTER (Chem. and Ind. 1959, p. 1151).

Résultats d'analyse dans le cas du dérivé : $B_{10}H_{14}(C_5H_5N)_3$

Calc. % :	B	30	C	50,11	H	8,12	N	11,68
Tr.		30		35		7,95		10,7

APPENDICE

Solubilité du diborane dans certaines huiles

Le but cherché était d'obtenir un liquide, autre que le mercure qui permettrait la réalisation d'un gazonètre à diborane :

Deux huiles ont été envisagées :

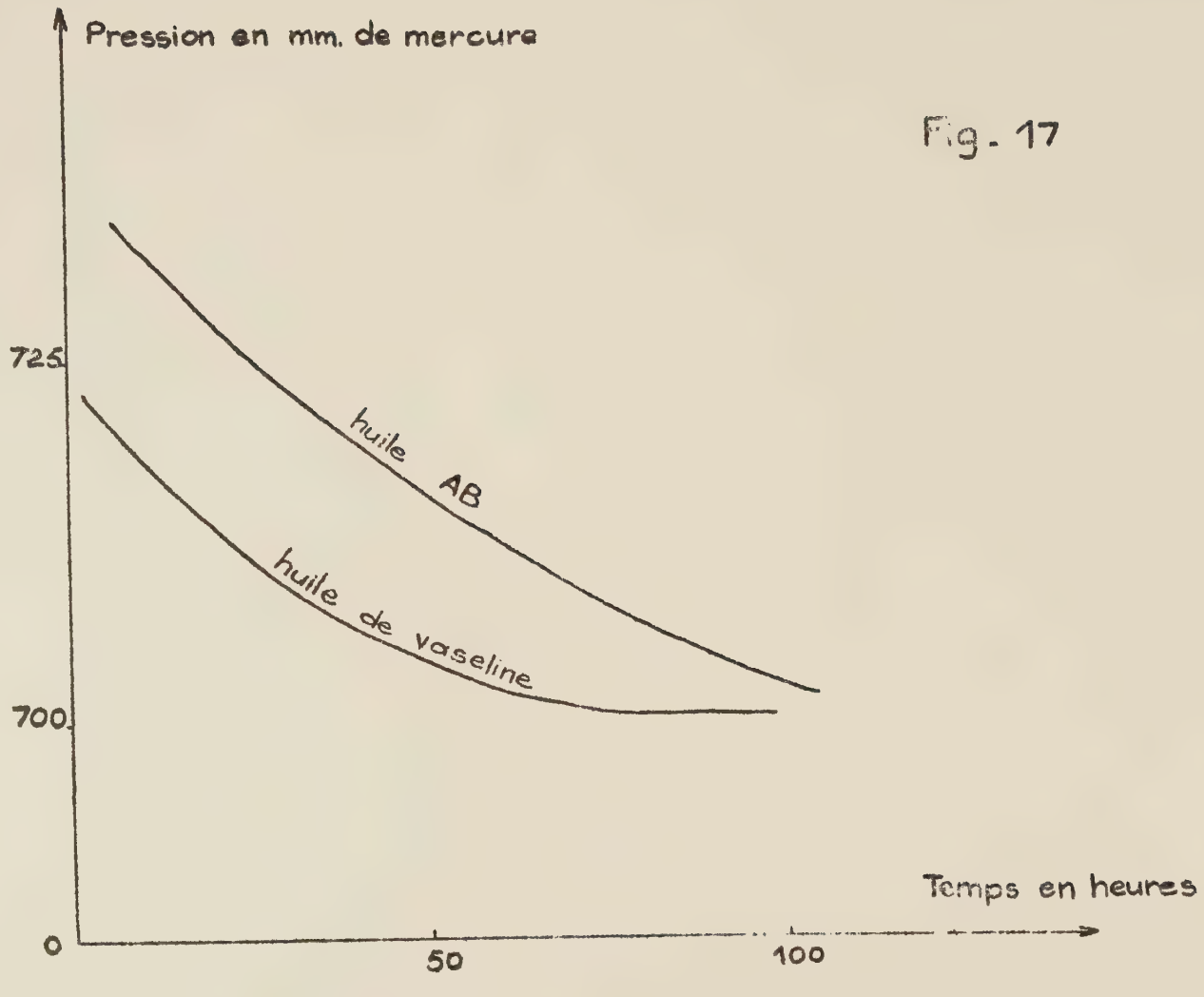
- huile AB (huile de pompe à palettes)
- huile de vaseline.

Nous avons suivi la variation de pression du diborane en fonction du temps. Le gaz était contenu dans un ballon de volume connu dans lequel on avait versé au préalable une quantité connue de l'huile à étudier.

Les résultats sont donnés par la figure 18.

Redoutant cependant des fuites ou un dégazage de l'huile nous n'avons pas cru bon d'entreprendre la réalisation d'un tel système de conservation du diborane.

Fig. 17


Pression en mm. de mercure
725
700
0
huile AB
huile de vaseline
Temps en heures
50
100

CONCLUSIONS GENERALES.

Nous avons mis au point la préparation du diborane et la transformation du diborane en décaborane.

En traitant le décaborane par le bromure d'alcoyle correspondant, en présence de chlorure d'aluminium, nous avons réussi à préparer :

d'une part, le dérivé triéthylé du décaborane :

$$B_{10}H_{11}(C_2H_5)_3$$

d'autre part, le dérivé monopropylé du décaborane :

$$B_{10}H_{13}C_3H_7$$

lesquels sont des liquides incolores et visqueux.

Nous avons aussi préparé le composé d'addition entre le triéthyldécaborane et la triéthylamine :

$$B_{10}H_{11}(C_2H_5)_3 \left[(C_2H_5)_3N\right]_2$$

Dans le cas du bromure de butyle, du chlorure de vinyle, du chlorure de propargyle, il semble qu'il n'y ait pas de réaction, même en présence de chlorure d'aluminium.

Nous avons isolé, après réaction entre le décaborane et la pyridine, les composés d'addition suivants :

$$B_{10}H_{14}\text{-}(C_5H_5N)_3 \qquad B_{10}H_{14}\text{-}(C_5H_5N)_2$$

Nous avons tenté de trouver une méthode satisfaisante pour le dosage des composés bore-carbone-hydrogène.

BIBLIOGRAPHIE

1 GAY-LUSSAC, THENARD, Recherches physico-chimiques, Paris 1276,1811.

2 DAVY, Phil. Trans., 98,333,1808.

3 JONES, J.chem.Soc., 35,41,1879.

4 JONES, TAYLOR, J.chem.Soc., 39,213,1881.

5 RAMSAY, HATFIELD, Proc.Chem.Soc., 17,152,1901.

6 MOISSAN, WILLIAMS, C.R.Acad.Sci., 125,629,1897.

7 GATTERMANN, Ber., 22,195,1889.

8 "Hybrides of Boron and Silicon", A. STOCK, Cornell.University. Press., 1933.

9 A.B. BURG, H.I. SCHLESINGER, J.amer.chem.Soc., 55,4009,1933.

10 E. WIBERG, Ber., 77,75,1944.

11 Document, Service des Essences des Armées du Nord.

12 A. STOCK, W. SIECKE, Ber., 57,789,1923.

13 E.J. NORTON, J.amer.chem.Soc., 72,1849,1950.

14 G. KADAMA, R.W. PARPY, J.C. CARTER, J.amer.chem.Soc., 81,3534,1959.

15 A. STOCK, E. POHLAND, Ber., 62,90,1929.

16 A. STOCK, W. MATHING, Ber., 69,1469,1936.

17 URBAN et SCHWARZENBERG, Ulmanns Encyclopedie der technischen Chemie, Munich, tome 8, 1957.

18 GMELINS, Handbüch der Anorganischen Chemie, 8,Bon.115,1954.

19 W.J. DULMAGE, W.N. LIPSCOMB, J.amer.chem.Soc., 73,3539,1951.

20 G. SILBIGER, SH. BAUER, J.amer.chem.Soc., 70,115,1948.

21 R.W. PARRY, L.J. EDWARDS, J.amer.chem.Soc., 81,3554,1959.

22 A. STOCK, E. KUSS, O. PRIESS, Ber., 47,3123,1914.

23 A. STOCK, E. KUSS, O. PRIESS, Ber., 47,3138,1914.

24 A. STOCK, E. WIBERG, H. MARTINI, Ber., 63,2927,1930.

25 GMELINS, Handbuch der Anorganischen Chemie, 8, Bon.107,1954.

26 A. STOCK, K. FRIEDERICI, Ber., 46,1959,1913.

27 A. STOCK, E. KUSS, Ber., 56,796.

28 H.I. SCHLESINGER, A.B. BURG, J.amer.chem.Soc., 53,4321,1931.

29 F.J. NORTON, J.amer.chem.Soc., 71,3488,1949.

30 N. MOSS, Nat.Res.Council.Canada Atomic Energie Project. Divis. Res., Nr 1580,I,1947.

31 I. SHAPIRO, H.G. WEISS, M. SCHMICH, S. SKOLNIK, G.B.L. SMITH, J.amer.chem.Soc., 74,901,1952.

32 D.T. HURD, J.amer.chem.Soc., 71,20,1949.

33 O. RUFF, O. BRETCHNEIDER, Z.anorg.chem., 206,59-64,1932.

34 D.R. MARTIN, J.P. FAUST, J.phys.Chem., 53,1255,1949.

35 H.C. BROWN, R.M. ADAMS, J.amer.chem.Soc., 64,2557,1942.

36 S.C. WOLTRES, R.R. MILLER, I.E.C., 18,658,1946.

37 USP, 2 543 511 ; Chem.Abst., 9817c, 1951.

38 J.R. LACHER, R.F. SCHRUBY, J.D. PARK, J.amer.chem.Soc., 74,5293, 1952.

39 H.I. SCHLESINGER, H.C. BROWN, J.R. GILBREATH, J.J. KATZ, J.amer.chem.Soc., 75,195,1953.

40 H.C. BROWN, P.A. TIERNEY, J.amer.chem.Soc., 80,1553,1958.

41 PAUL, N. JOSEPH, XVIIe Internation.Kongr.reine u.angew.Chem., München 195

42 U.S.P 2 533 696 (12,XII,1950), Chem.Abstr., 45,3134c,1951.

43 H.C. BROWN, H.I. SCHLESINGER, S.Z. CARBER, J.amer.chem.Soc., 64,325,1942.

44 M.D. TAYLOR, L.R. GRANT, C.A. SANDS, J.amer.chem.Soc., 77,1506, 1955.

45 J.C. KASPER, C.M. LUCHT, D. HARDKER, J.amer.chem.Soc., 70,881, 1948.

46 M.I. FAUTH, C.F. Mc NERNEY, Anal.Chem., 32,91,1960.

47 A. STOCK, MATHING, Ber., 69,1456,1936.

48 C.R. DILLARD, Doctoral Thesis Chicago Univ. 1949.

49 BRAGG, Mc CARTY, J.amer.chem.Soc., 73,2134,1951.

50 R.P. CLARKE, Doctoral Dissertation Princeton Univ. 1949

51 H.S. BAUER, J.amer.chem.Soc., 80,294,1958.

52 A. STOCK, Ber. 46,3353,1913.

53 H.I. SCHLESINGER, Chem.Rev., 31,13,1942.

54 W.E. KELLER, H.L. JOHNSTON, J.chem.Pys., 20,1749,1952.
55 G.C. PIMENTEL, K.S. PITZER, J.chem.Phys., 17,882,1949.
56 R.S. SCHAEFFER, R. JONES, J.amer.chem.Soc., 80,2670,1958.
57 S. FITCH, A. LAUGENBAYER, J.amer.chem.Soc., 80,5911,1958.
58 R.S. SCHAEFFER, J.amer.chem.Soc., 79,1006,1957.
59 W.N. LIPSCOMB, J.amer.chem.Soc., 81,754,1959.
60 B. SIEGEL, J. GALLAGHAN, J.amer.chem.Soc., 81,504,1959.
61 L.J. BELLAMY, W. GERRARD, MF. LAPPERT, J.amer.chem.Soc.,2412,1958.
62 G. SILBIGER, S.H. BAUER, J.amer.chem.Soc., 70,115,1948.
63 SHAPIRO, J.amer.chem.Soc., 81,838,1959.
64 GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, Note non publiée.
65 GELIN, Thèse Lyon 1954 N° 201.
66 W. SEAMAN, J.R. JOHNSON, J.amer.chem.Soc., 53,715.
67 A.D. AINDEY, F.J. CHALLENGER, J.amer.chem.Soc., 2177,1930.
68 E. KRAUSE, R. NITSCHE, Ber., 54,2784,1921.
69 P. ARTHUR, RANNINO, W.P. DONAHOO. Anal.Chem., 29,1852,1957.
70 HARRISON, ALLEN, TANNENBAUM, Anal.Chem., 31,265,1959.
71 CARIUS, Liebigs.Ann., 16,II,1860.
72 SUC, Bull.Soc.chim., 103, 1946.
73 HILL, JOHNSON, Anal.Chem., 27,1300,1955.
74 COLE, HILL, Arch.Ind.Hyg.Occup.Med., 10,158,1954.
75 ROZENDAL, Arch.Ind.Hyg.Occup.Med., 4,257,1951.

TABLE DES MATIERES.

	Pages
Introduction	1
CHAPITRE I : Préparation du diborane	
I - Généralités	8
II - Préparation de l'éthérate de trifluorure de bore	10
III - Préparation du diborane	15
A - Utilisation de KBH_4	15
B - Utilisation de $LiAlH_4$	20
C - Préparation du complexe BH_3-C_5H_5N	23
IV - Stockage	24
V - Caractérisation	26
VI - Analyse du diborane	28
CHAPITRE II - Préparation du décaborane	
I - Généralités	32
II - Préparation du décaborane	36
III - Purification et stockage	39
IV - Analyse du décaborane	40
V - Spectre infra-rouge	44
VI - Spectre ultra-violet	44
VII - Utilisation de l'effluve électrique.	45
CHAPITRE III - Dérivés hydrocarbonés du décaborane	
I - Action de l'iodure d'éthyle	49
II - Action du bromure d'éthyle	50
III - Action du bromure de n-propyle	54
IV - Structure	56
V - Action du bromure de n-butyle	61
VI - Action du chlorure de vinyle	62
VII - Action du chlorure de propargyle	63

CHAPITRE IV - Analyse des composés B,C,H

I - Application de la méthode de Carius 66
II - Dosage par transparence aux neutrons 69
III - Résultats 74

CHAPITRE V - Action du décaborane sur la pyridine 76

Dangers de manipulation 79
Notes 81
Appendice 82
Conclusions générales 84
Bibliographie 85
Table des matières. 88

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté.

PROCEDE DE PURIFICATION PAR LA METHODE DE LA ZONE FONDUE.

Vu :
Les Membres du Jury :

MM. COURTY
PARIS
CUEILLERON

Vu et approuvé :
Le Doyen de la Faculté des Sciences :
H. GAUTHIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 20 Juin 1960
Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université :

André ALLIX